



TITLE:

ダイヤモンド気相合成の速度論と
結晶成長に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

近藤, 英一

CITATION:

近藤, 英一. ダイヤモンド気相合成の速度論と結晶成長に関する研究. 京都大学, 1995, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1995-01-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3099113>

RIGHT:

ダイヤモンド気相合成の速度論および
結晶成長に関する研究

(1994年)

近藤英一

Reaction Kinetics and Crystal Growth of Chemical Vapor Deposition of Diamond

1	緒論	
1. 1	背景	1
1. 2	本研究の概要	3
1. 3	文献	4
2	実験装置	
2. 1	装置の概要と特長	6
2. 2	設計ならびに特性	7
2. 3	まとめ	9
2. 4	文献	9
3	気相反応と成長	
3. 1	緒言	10
3. 2	実験	12
3. 2. 1	方法	
3. 2. 3	結果	
3. 3	モデル計算	14
3. 3. 1	1次元プラグフローモデル	
3. 3. 2	反応性熱流体モデル	
3. 4	考察	17
3. 4. 1	1次元プラグフローモデルによる解析	
3. 4. 2	反応性熱流体モデルによる解析	
3. 5	低温励起熱CVD法の試み	26
3. 6	結言	29
3. 7	文献	29
4	表面反応速度論	
4. 1	緒言	32
4. 2	実験	32
4. 3	結果	33
4. 4	考察	36
4. 4. 1	ダイヤモンド成長反応の律速段階	
4. 4. 2	活性化エネルギー	
4. 4. 3	成長速度の温度依存性	

4. 5	結言	41
4. 6	文献	41
5	結晶成長ならびに表面結晶構造	
5. 1	緒言	43
5. 2	多結晶膜の表面モロフォジと気相種	45
5. 2. 1	実験	
5. 2. 2	結果と考察	
5. 3	ホモエピタキシャル膜成長と気相種ならびに表面構造	51
5. 3. 1	実験	
5. 3. 2	結果と考察	
5. 4	結言	60
5. 5	文献	60
6	総括	64
7	謝辞	66
8	本研究に関連した発表論文	67

1. 緒論

1. 1 背景

ダイヤモンドの気相合成 (chemical vapor deposition; CVD) 法は, Angusらによって初めて報告された^(1.1). これは, 等温減圧系内にダイヤモンド基板を設置してメタンと水素との混合ガスを導入し, 熱分解反応によってダイヤモンドを析出させる方法であった. ダイヤモンドは, 高温・超高压下で炭素の安定相として存在するため, 炭化水素の熱分解反応のみではグラファイトもしくは煤などの不定形炭素しか得られない. そこで彼らは, 析出後水素によってグラファイトをエッチングしこれを繰り返すことでダイヤモンドを得た. この方法ではダイヤモンド以外の基板上への成長を行なうことはできなかった.

ダイヤモンド以外の基板上への成長は, Spitsynらソ連科学アカデミー物理科学研究所のグループ^(1.2)と日本の無機材質研究所のグループ^{(1.3)(1.4)}によってほぼ同時期に報告された. この方法の特徴は, 原子状水素が豊富と考えられる環境下で原料の炭化水素を分解させることである. 原子状水素を多量に生成する手段としては, 炭化水素に対して水素を大過剰に導入し, マイクロ波プラズマ^{(1.4)-(1.8)}もしくは高温 (通常2000℃以上) に加熱したフィラメント (熱フィラメント) によって原料ガスを分解する方法^{(1.3)(1.9)(1.10)}がとられた. 析出の温度は約800~900℃, 雰囲気圧力は数十Torrであった. このような原理によって初めてシリコン^{(1.1)-(1.12)}, アルミニウム^(1.13), 高融点金属^{(1.12)(1.14)}, セラミックス^(1.15)などの基板上へ自形を有するダイヤモンド結晶を得ることが可能となった.

マイクロ波プラズマ法^{(1.4)-(1.8)}ならびに熱フィラメント法^(1.3)の開発を契機として, ダイヤモンド合成法は飛躍的に進歩した. 合成方法としては他に例えば, RFプラズマCVD法^(1.16), ECR (Electron Cyclotron Resonance)プラズマCVD法^(1.17), プラズマジェットCVD法^{(1.13)(1.18)-(1.20)}, 電子衝撃CVD法^{(1.11)(1.21)(1.22)}, 燃焼炎法^{(1.23)-(1.28)}などが開発された. また, メタン等の炭化水素類の他, アルコール類やケトン類^{(1.29)-(1.31)}, 一酸化炭素^(1.5)等を用いても合成が可能であることが明らかとなった.

各種合成法の開発と共に, ダイヤモンド合成反応機構の実験的あるいは理論的な研究が開始され, 現在まで最も活発な研究課題の一つとなった. 中心となった課題は, ダイヤモンド反応に寄与する化学種の特定であり, 特に原子状水素の役割と成長種 (成長前駆体) の特定に興味を持たれた. 気相化学反応を実験的に検討する手段として, 質量分析法^{(1.32)-(1.35)}, ガスクマログラフ法^{(1.36)-(1.38)}, プラズマ発光分光分析法^{(1.39)(1.40)}, 赤外レーザー分光分析法^(1.41), レーザー誘起蛍光分光分析法^{(1.42)(1.43)}, フーリエ変換赤外分光分析法^{(1.44)(1.45)}などが, 種々のCVD法に対して適用されている. しかし, これらの方法は特定の化学種の挙動に関する情報しか得られないという欠点を有している. また, 多くの研究は必ずしも *in-situ* とはいえない構成で行なわれている. 測定のみが興味の対象とされており, 成膜と測定結果の対応が充分なされているとは言えないことも多い.

反応モデルに基づく数値シミュレーションでは, モデル中で考慮している全ての化学

種の挙動を知ることができる。特に熱フィラメントCVD系では、熱化学反応のみが進行するため、プラズマCVD法など他のCVD法に比べれば反応機構をモデル化しやすい。熱フィラメントCVD法のシミュレーションの代表的な例として、Harrisと共同研究者らによって行なわれた研究が挙げられる^{(1.32)(1.46)}。彼らは研究の初期において、CH₄もしくはC₂H₂が成長前駆体であることを指摘した^(1.46)が、やがて圧力依存性・メタン濃度依存性に関してCH₃濃度と成膜速度とが相関していることを見だし、CH₃説に改めた^{(1.47)(1.48)}。ただし、他のパラメーター依存性についての説明は行なわれなかった。実際の成膜系には化学反応の他、拡散や移流による化学種やエンタルピーの輸送現象が関与している。即ち、エンタルピー（熱）輸送、物質輸送、反応を同時に解く熱流体反応計算を行なわなければ、気相に関するより正確な情報は得られない。しかし、報告されたモデル計算の多くは一次元プラグフロー系内で反応速度式を解くだけの簡単なものであった。わずかに、DebRoyらが熱フィラメントCVD系において熱流体反応計算を行なった例があるが^(1.49)、反応モデルではフィラメント周辺での平衡が仮定されており貧弱なものであった。平衡仮定を採用したのは、室温から2000℃以上にもわたる広範な温度が関与する熱フィラメントCVDの反応系は数値計算が困難であったためである。言うまでもなく、シミュレーション解析結果と実験とを対比し有意な結果を得るためには、実際の実験系がモデル化が容易となるよう構成されている必要がある。

ダイヤモンド合成反応機構を理解する上で、気相反応に加えて表面反応に関する知見が不可欠である。表面反応を直接診断する手段はほとんどなく、これまではおもに理論的反応が加えられてきた。例えば、Tsudaら^(1.50)やHuangら^(1.51)による第1原理的反応計算、Harrisらによる熱化学反応データベースを用いたモデル化の例^{(1.52)(1.53)}が報告されている。表面反応を理解するためには、注意深く構成された実験的手段によって成膜挙動を検討することが肝要である。また成長環境や成長表面における反応は、得られる結晶構造とも密接に関係している。結晶構造は結晶の自形に反映されるため、成膜と結晶形の対応付けを行なうことも成長機構の理解のために有用である。

ここまで、CVDパラメーターと成膜との実験的対応付けを行なうことが、成膜機構を理解する上で重要であることを指摘した。しかしながら、既存の成膜方法では各CVDパラメーターを独立にすることは極めて困難であり、各パラメーターの成膜への影響を抽出することができなかった。特に、表面反応に最も支配的である基板温度の制御に問題があった。この原因はダイヤモンドの合成原理に由来するものである。例えば熱フィラメント法では、基板近傍に高温のフィラメントが設置されるため、フィラメントの温度に追従して基板温度が変化してしまう。圧力やガス流量など熱輸送系に関係する因子もまた同様に基板温度に影響を与える。マイクロ波プラズマCVD法の場合、基板はマイクロ波によって誘導加熱される。プラズマを生成する手段であるマイクロ波の電力を変化させると、プラズマの状態が変化し同時に基板の温度も変化する。

以上、既往の研究の問題点と本研究の背景について論じた。即ち、気相化学反応診断による方法では、特定の化学種の挙動に関する情報しか得られず、成膜と測定結果の対応が十分なされていない。気相反応シミュレーションは、多くの化学種の挙動に関する情報が得られず、流れと反応を同時に解く熱流体反応計算を精度よく行なっ

た例はない。表面反応は気相反応と並び重要であるが、表面反応を理解しうる実験的な成膜データが充分蓄積されているとは言えない。表面反応と表面の結晶構造とは密接に関係しているため、これに関する知見も併せて理解する必要がある。結晶構造は結晶外形に反映される。従って、成膜と結晶形との関係の把握は成長機構の理解のために有用である。結晶面や表面構造によって、最適な成長条件が異なるのであれば、これを明らかとして良質なエピタキシャル結晶を育成しうる可能性があり、ダイヤモンド結晶の実用化上有用である。ダイヤモンド合成機構の理解を妨げている主要な要因の一つが、実験と理論との対応が不十分であることで、これが実験装置の限界に由来することも指摘した。

1. 2 本研究の概要

上述のごとく、CVDパラメーターを独立に制御し、各パラメーターと成膜との実験的対応付けを行なうことは成膜機構を理解する上で極めて重要である。また、反応をモデル化して解析し実験との対比を行なうためモデル化の容易な方法を採用する必要がある。そこで本研究では、熱フィラメントCVD法を基本とし、これを改良して用いることとした。まず第2章では、本研究で用いた熱フィラメント法（Advanced Hot-Filament CVD Method; AHFCVD method）の概要と特性について述べる。この方法は、基板温度を始めとする各CVDパラメーターを独立に制御することが可能であり、モデル化も容易であるという特長を有する。

第3章では、気相反応と成膜との関連についての研究について述べる。気相反応を反応計算によって解析し、AHFCVDによる実際の成膜と対比させる。シミュレーションでは、1次元プラグフローモデルを用いて反応速度計算を行ない、化学種の挙動や気相中での反応機構を解析する。また、熱流体反応計算によってガス温度分布や化学種の拡散輸送を加味した反応解析を行ない、比較的単純である反応速度計算の正当性について検討する。成膜実験は、各パラメーターを独立かつ広範に変えて行なう。数値計算結果と成膜結果とを比較し、ダイヤモンド成長種に関する検討ならびに水素原子の役割について論ずる。考察結果に基づき、フィラメント以外の熱励起手段による熱CVD法の提案を行ない、ダイヤモンドの合成が可能であることも実証する。

第4章では、表面反応速度論に関する実験的研究を述べる。ここでは、基板温度が成膜に与える影響を中心に検討し、ダイヤモンド成長反応の律速段階、活性化エネルギー、成長速度の温度依存性の各々について考察を行なう。さらに、気相中に存在する化学種と成膜との対応から、表面反応モデルを構築する。

第5章では、結晶成長ならびに表面結晶構造に関する実験的研究の結果について述べる。まず、広範な実験条件下で多結晶膜の表面モロフォジを観察し、気相中化学種が結晶形に与える影響について、表面構造に基づき考察する。また、特異な条件下で(100)の優先成長が起こることを確認した結果について述べる。特異条件下で特定の結晶面が現れる結果に着眼し、高品質なホモエピタキシャル結晶を得ることのできる成長条件を明らかにする。この条件下で、(100)、(110)、(111)各面のホモエピタキシャル膜を得るこ

とができたが、そのメカニズムについて解析する。(111)表面が超周期構造を有していることについても明らかとする。

1. 3 文献

- (1. 1) J. C. Angus, H. A. Will, and W. S. Stanko, J. Appl. Phys. **39** (1968) 2915.
(1. 2) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, and B. V. Derjaguin, J. Crystal Growth **52** (1981) 219.
(1. 3) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L183.
(1. 4) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, J. Crystal Growth **62** (1983) 642.
(1. 5) Y. Saito, K. Sato, K. Gomi, H. Miyadera, J. Mater. Sci. **25** (1990) 1243.
(1. 6) W.L. Hsu, D.M. Tung, E.A. Fuchs, K.F. McCarty, A. Joshi, and R. Nimmagadda, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2739.
(1. 7) C.-P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibboston, and J. A. Mucha, J. Appl. Phys. **63** (1988) 1744.
(1. 8) J. T. Glass, B. E. Williams, and R. F. Davis, SPIE Vol. 877 Micro-Optoelectronic Materials (1988) 56.
(1. 9) F. Jansen, M.A. Machonkin, and D.E. Kuhman, J. Vac. Sci. Technol. **A8** (1990) 3785.
(1.10) A. M. Bonnot, Thin Solid Films **185** (1990) 111-121.
(1.11) G.-H. M. Ma, Y.H. Lee, and J.T. Glass, J. Mater. Res. **5** (1990) 2367.
(1.12) Y.H. Lee, K. J. Bachmann, and J. T. Glass, Y.M. McGrice and R. B. Nemanich, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1916.
(1.13) S. Nakao, M. Noda, H. Kusakabe, H. Shimizu, and S. Maruno, J. Appl. Phys. **29** (1990) 1511.
(1.14) P.-O. Joffreau, R. Bichler, R. Haubner, B. Lux, Refractory and Hard Materials, June 1988, p.92
(1.15) R. Bichler, R. Haubner, B. Lux, High Temperatures-High Pressures, **21** (1989) 575.
(1. 16) D. E. Mayer, N. J. Ianno, A. Woollam, A. B. Swartzlander, and A. J. Nelson, J. Mater. Res. **3** (1989) 1397.
(1.17) H. Kawarada, K. S. Mar, and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1032.
(1.18) K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, and N. Hoshino, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 437.
(1.19) R. Furukawa, H. Uyama, and O. Matsumoto, IEEE Trans. Plasma Sci. **18** (1990) 930.
(1.20) N. Ohtake and M. Yoshikawa, J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 717.
(1.21) A. Sawabe and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 146; H. Kaneko, M. Kamada, R. Kuwae, A. Sawabe, and T. Inuzuka, Appl. Surf. Sci. **33/34** (1988) 546.
(1.22) Y.H. Lee, P.D. Richard, K.J. Bachmann, and J.T. Glass, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 620.
(1.23) 広瀬、三泉、New Diamond, **4** (1988) 34.
(1.24) Y. Hirose and S. Amanuma, J. Appl. Phys. **68** (1990) 6401.
(1.25) R.S. Yalamanchi and K.S. Harshavardhan, J. Appl. Phys. **68** (1990) 5941.
(1.26) M.A. Cappelli and P.H. Paul, J. Appl. Phys. **67** (1990) 2569.
(1.27) L.M. Hanssen, W.A. Carrington, J.E. Butler, and K.A. Snail, Mater. Lett. **7** (1988) 289.
(1.28) W. Zhu, A. R. Badzian, and R. Messier, J. Mater. Res. **4** (1989) 659.
(1.29) Y. Hirose and Y. Terasawa, Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L519.
(1.30) I. Watanabe and K. Sugata, Jap. J. Appl. Phys. **27** (1988) 1397.
(1.31) S. Okoli, R. Haubner and B. Lux, J. de Physique, **C5** (1989) 159.
(1.32) S. J. Harris, A. M. Weiner, and T. A. Perry, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1605 .
(1.33) C. -H. Wu, M. A. Tamor, T. J. Potter, and E. W. Kaiser, J. Appl. Phys. **68** (1990) 4825.
(1.34) W. L. Hsu, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 1427.
(1.35) W. L. Hsu, J. Appl. Phys. **72** (1992) 3120.
(1.36) S. J. Harris and A. M. Weiner, J. Appl. Phys. **67** (1990) 6520.
(1.37) T. Kawano and K. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 1429.
(1.38) 弦地、安田、小宮山、化学工学論文集 **16** (1990) 454.
(1.39) A. Inspector, Y. Lion, T. McKenna, and H. Miyadera, Surf. Coating Technol. **39/40** (1989) 211.
(1.40) Y. Muranaka, H. Yamashita, K.Sato, and H. Miyadera, J. appl. Phys. **67** (1990) 6247.
(1.41) F. G. Celli, P. E. Pehrsson, H. -T. Wang, and J. E. Butler, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 2043.
(1.42) Y. Matsui, A. Yuuki, M. Sebara, and Y. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1718.
(1.43) M. A. Cappelli and P. H. Paul, J. Appl. Phys. **67** (1990) 2596.
(1.44) T. Mitomo, T. Ohta, E. Kondoh, and K. Ohtsuka, J. Appl. Phys. **70** (1991) 4532.
(1.45) A. Campargue, M. Chenevier, L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, A. J. Ross, Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 134.
(1.46) S. J. Harris, J. Appl. Phys. **65** (1989) 3044.
(1.47) S. J. Harris and A. M. Weiner, J. Appl. Phys. **67** (1990) 6520.
(1.48) S. J. Harris and D. N. Belton, Thin Solid Films **212** (1992) 193.
(1.49) T. DebRoy, K. Tankala, W. A. Yarbrough, J. Appl. Phys. **68** (1990) 2424.
(1.50) N. Tsuda, M. Nakajima, and S. Oikawa, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 5780.
(1.51) D. Huang, M. Frenklach, and M. Maronecelli, J. Phys. Chem. **92** (1988) 6379.
(1.52) S. J.Harris, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2298.
(1.53) S. J. Harris, D. N. Belton, and R. J. Blint, J. Appl. Phys. **70** (1991) 2645.

2. 実験装置

2. 1 装置の概要と特長

前章で論じたように、CVDダイヤモンドの成長機構に関する統一的な知見を得るためには、CVDパラメーターと成膜との実験的対応付けを行なうことが必要であるといえる。即ち、各CVDパラメーターを他のパラメーターとは独立に制御することが必要である。

熱フィラメント法は、熱化学反応が主体であり他のCVD方法に比べれば反応機構を理解しやすいという利点があり、本研究の目的に合致した方法である。しかし、基板近傍に高温のフィラメントが設置されるため、フィラメント温度等に追従して基板温度が変化し、CVDパラメーターの独立制御は困難である。従って、熱フィラメントCVD法の採用にあたっては、基板温度制御を改良する必要がある。同時に、数値解析などが容易であるように構成されることも必要である。

本研究では上記の点に配慮した新しい熱フィラメント法（Advanced hot filament method; AHFCVD）を開発し、実験に供した。装置の構成を図2.1に示す。基板にシリコン等通電可能な材料を用い、支持部を電極として通電加熱する。基板自体が発熱するため、制御応答性や温度均一性がよい。フィラメント温度、フィラメント～基板間距離等のCVDパラメーターに応じて通電電力を加減して、所定の温度に維持する。フィラメント温度が高い場合やフィラメント～基板間距離が小さい場合、フィラメントから基板が受ける熱が過大となり、基板温度を低く維持できない。そこで通電電極の水冷を行なっている。過剰な熱は基板から電極に除去され、温度制御に必要な最小限の熱のみが通電加熱によって供給される。

基板温度は、裏側から放射温度計によってモニタされる。一般にCVD装置では、サセプタや基板ヒーターの温度を基板温度として代表させることが多い。その場合、基板表面温度と制御温度との間には温度差が生ずる。基板表面に熱電対を接触させて測温する場合でも測定値に誤差が生じる懸念がある。また、熱伝導遅れに起因する制御応答性の悪化も避けられない。本装置では、基板の光学的非接触測温を行なうことでこれらの問題を解決している。熱フィラメント法で基板表側からの光学的測温を行なうと、輝耀するフィラメントの影響により、測定に誤差が生ずる。これを避けるため、基板裏面から測定する。

温度制御に加え更に、AHFCVD法は数値モデル化が容易であるという特徴を有している。原料ガス

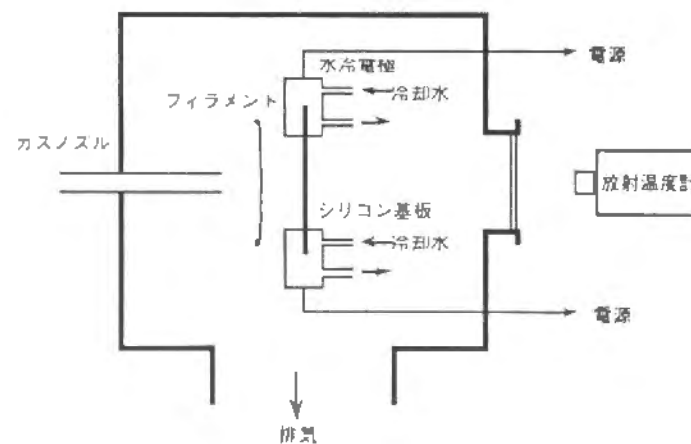


図2.1 AHFCVD法模式図。

供給ノズル、フィラメント、基板はそれぞれ一列に配置されている。またフィラメントは直線状のタングステン線が基板と平行に張られている。原料ガスはノズルから大きな線速度でフィラメントに向かって吹き付けられる。従って、フィラメント～基板間は1次元ラップドフロー系とみなすことが可能である。

2. 2 構造と特性

2. 2. 1 装置ディメンジョンの決定

AHFCVD法では、基板通電加熱時に電極を水冷して、積極的に基板温度を低下させている。電極間距離が大である場合、最も高温となる基板中央部と電極部分との温度差が大きくなることが予想される。つまり、基板中央部の温度を効果的に低減させることができない。そこで、一次元の熱伝導モデルによって最適な電極間距離を決定することとした。いま、長さ L の基板の熱授受に関する熱伝導方程式は

$$\frac{d}{dx} \left(k(T) \frac{dT}{dx} \right) = -S(T) + Q \quad (2.1)$$

となる。ここで、 x は座標軸(cm)、 T は温度(K)、 k は熱伝導度(W/cm·K)、 S はジュール発熱(W/cm³)、 Q はフィラメントから基板の受ける熱(W/cm³)である。温度 T に関する境界条件は、電極部 ($x=0$) における温度 $T(0)$ を固定するDirichlet条件

$$T(0) = 298 \text{ (K)} \quad (2.2)$$

とした。ジュール発熱 S は電流密度と基板材料の電気伝導度から求めた。実験ではシリコン基板を用い、電気伝導度 σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)の温度依存性^(2.1)は、

$$\sigma(T) = 16572 \exp \left(-\frac{68137.5}{T} \right) \quad (2.3)$$

と近似した(450~1200K)。また、熱伝導度 k の温度依存性^(2.2)には次の近似式

$$k(T) = 1351.56 T^{-1.2179} \quad (2.4)$$

を用いた(200~1200K)。電流密度には電極冷却を行なわない場合の大体の実験値を用いた。フィラメントからの受熱量 Q は、電極冷却を行なわない場合について(2.1)~(2.4)式を解き、基板温度実測値と一致するように Q を見積った。実測値を求める際にはフィラメント～基板間距離をできるだけ小さくした。

$L=20\text{mm}$ の場合の計算結果の一例を図2.2に示す。冷却を行なった場合の電極温度は303Kとした。また、冷却を行なわない例として573Kを仮定した。計算の結果では、電極冷却を行なった場合基板中心部の温度は約80K低下している。このように、電極冷却が基板冷却に効果があることがモデル計算によって予測できた。基板長が短ければ更に冷却効率が

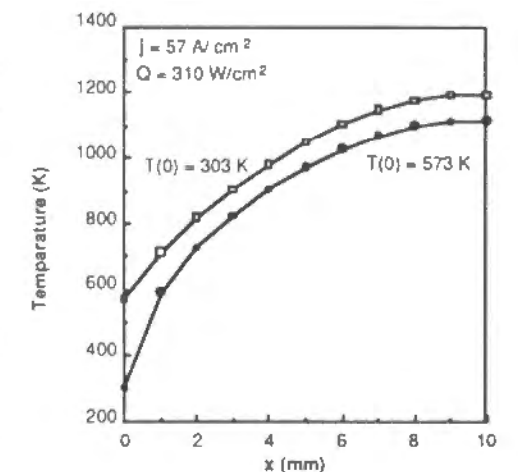


図2.2 基板冷却時の温度分布の計算値。

となるものと考えられる。

2. 2. 2 装置構成

本装置の装置構造を図2.3に示す。直線状のタングステンフィラメントは、ステンレス製の細棒間に2.5mm間隔で3本平行に張られている。フィラメントの弛みをステンレス棒の張力を利用して防いでいる。基板、フィラメントと同一軸上に内径5mmの石英ガラス製ノズルを配置した。基板ホルダー全体を水冷することで電極の冷却を行なっている。基板ホルダーは銅製であるため、基板および電極とホルダーとの間は絶縁する必要がある。基板および電極からの放熱を促進させるためには熱伝導率の大きな絶縁材を用いなければならない。本装置では窒化アルミニウム板を絶縁材として用いた。窒化アルミニウム両面に活性金属法を用いて銅薄板を接合し、基板ホルダー、電極おのおのを銀蝋付けした。基板温度は裏面よりシリコンフォトセンサーを用いた放射温度計（検出波長0.95 μ m）で測定される。実験範囲内においてはこの波長におけるシリコン基板の放射率は0.65一定であると考えてよい^(2,3)。基板裏側からの測定が可能であるように、水冷プレートには切り欠きを設けた。切り欠きの縁に沿って窒化アルミニウム板を配置しているので、切り欠きの幅が、基板の冷却端間距離即ち前節で導入した電極間距離 L に相当する。前節で、 $L=20$ mmの場合に約80Kの冷却が可能であることがわかった。本装置では電極間距離 L を前節の計算条件より更に小さくし、15 mmとした。

2. 2. 3 基板温度

本装置により制御可能な温度範囲を確認するため、水冷ホルダーを用いた場合と、用いなかった場合の両者について、基板通電加熱を行なわずにフィラメント～基板間距離（ L_{fs} ）を変化させて基板温度を測定した。すなわち、制御可能な下限温度について両者の比較を行なったことになる。結果を図2.4に示す。測定は、フィラメント温度2050 $^{\circ}$ C、ノズル～フィラメント間距離6mm、圧力30 Torrの条件で、水素ガス600sccmを流して行なった。この条件は、炭化水素原料を供給していないことを除くと、ダイヤモンド成膜の標準条件である。

L_{fs} を変えるとこれに追従して基板温度が変化し、 L_{fs} が小さいと基板温度は上昇する。通常ダイヤモンドは基板温度約1000 $^{\circ}$ C以下で得られるが、水冷を行なわない場合 $L_{fs} \geq 4$ mmの範囲においてこの条件が成立する。従って、この範囲でのみしか基板

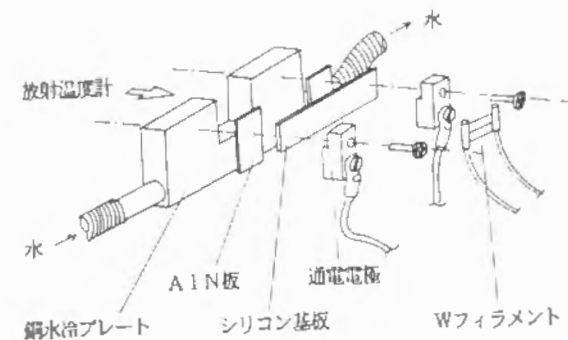


図2.3 AHFCVD電極周辺構造図。

通電加熱によって図2.4の曲線より高温の一定値に基板温度を維持することができない。 L_{fs} がこれより小さい場合にはダイヤモンドを析出させることはできない。一方基板ホルダーの水冷を行なった場合には、図中の曲線は低温側にシフトする。即ち、 L_{fs} の小さい場合でも基板の過熱は防がれる。基板に通電加熱を行なった場合には、図中の曲線の温度を下限として基板温度を設定することができる。このように、基板ホルダーの水冷によって、 L_{fs} の値によらず基板温度を広範に制御することが可能となった。なお、シリコン基板が溶解するまで電力を印加することが可能であり、温度上限に関する実験上の制約はなかった。

2. 3 まとめ

本研究では、熱フィラメント法を実験手法に採用した。熱化学反応が主体で反応機構を理解しやすいという利点を有するためである。しかし熱フィラメント法を含め、ダイヤモンド合成法では一般にCVDパラメーターの独立制御が困難であった。この問題点を克服するため、基板を通電加熱するとともに、基板温度を裏面から非接触測定する方法を考案した（Advanced hot filament method; AHFCVD）。さらに本方法では、通電電極の水冷を行ない広範な温度制御を実現した。電極水冷の有効性とおおまかの基板寸法は伝熱計算によって明らかとした。またAHFCVD法は、原料ガス供給ノズル、フィラメント、基板がそれぞれ一列に配置され、フィラメント～基板間は1次元ラップドフロー系とみなすことが可能な、数値モデル化が容易な系である。

2. 4 文献

- (2. 1) Landolt-Börnstein, vol. 17a, edited by O. Modelung (Springer-Verlag, Berlin, 1982) p. 43.
- (2. 2) Y.S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens, *Thermophysical Properties of Materials*, vol. 1 (IFI/Plenum, NY, 1970), p. 326.
- (2. 3) T. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 6 (1967) 339.

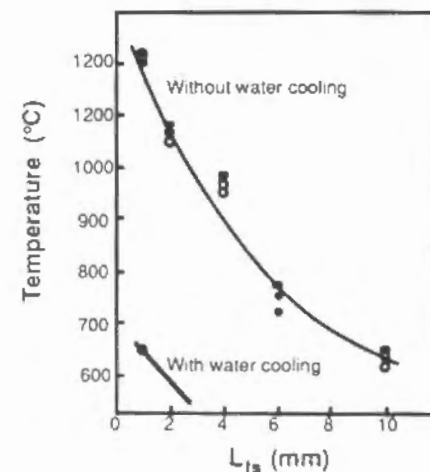


図2.4 フィラメント～基板間距離(L_{fs})と基板温度の関係。

3 気相反応と成長¹⁾

CVDパラメーターを他のパラメーターに対して独立に制御しうる熱フィラメントCVD法(AHF-CVD法)により、各CVDパラメーターが成長に及ぼす影響について検討した。AHF-CVDは構成がシンプルで、モデル化が容易であるという特徴を有している。本研究ではまず、気相化学反応を一次元プラグフロー系として取り扱って数値シミュレーションし、水素原子やメチルラジカル濃度と成長との関係を検討した。次に、二次元反応性流体シミュレーションに発展させ、気体温度・線速度ならびに各化学種分圧の空間分布を算出した。気体温度分布から、原料ガスの大半はフィラメント温度レベルまで加熱されていないことが判明した。流体とフィラメントとの摩擦のため、フィラメントまわりの気体線速度は非常に減少する。拡散の結果、フィラメント～基板間の化学種濃度分布は均一になる。特に原子状水素は広く分散し、C₂-分子の生成を抑制する。しかし、H+CH₄ ⇌ H₂+CH₃の反応が部分平衡状態にあるためH、H₂、CH₃、CH₄間の分配関係は拡散の影響を受けない。つまり、これらの化学種に関する限り、プラグフローモデルは正しいことを確認した。これらの数値計算結果を、種々の条件下において行なわれた実験と比較した。広範な実験条件下でCH₃濃度と成膜速度の挙動とが対応した。これは、CH₄-H₂熱フィラメント系ではCH₃が有力な成長種であることを示唆している。同時に、結晶性のよいダイヤモンドが成長する条件下では、前駆体に対する水素原子の濃度比が高いことを示した。以上の考察に基づき、加熱ノズルまたは加熱プレートを用いて原料ガスを効率的に加熱することで通常の熱フィラメント法よりも低い励起温度でダイヤモンドを堆積することを着想し、実際に合成可能であることを実証した。最も低い原料ガス分解温度は1450℃であった。数値シミュレーションと実験結果とを対比させて気相化学反応を論じた。

3. 1 緒言

ダイヤモンドは炭素化合物(CH₄、C₂H₂、CO、CH₃OH等)と水素との混合ガスを原料として、気相合成される。合成の際には、反応を促進させるため成長の気相雰囲気「活性化」する必要がある。この手段としてはプラズマや2000℃以上に熱した「熱フィラメント」が用いられる。成長は一般に、圧力数十Torr、温度1000℃以下で行なわれる。この条件ではダイヤモンドは熱力学的に準安定相として存在する。そのためダイヤモンドの合成反応機構の実験的あるいは理論的な研究は、化学気相合成法(Chemical Vapor Deposition; CVD法)に関する最も活発な研究課題の一つである。成長機構を明らかにする上で反応に寄与する化学種を特定することが必要である。気相化学反応の実験的な検討として、質量分析法(3.1)-(3.4)、ガスクマログラフ法(3.5)-(3.7)、プラズマ発光分光(3.8)(3.9)、赤外レーザー分光法(3.10)、共鳴支援マルチフォトン発光分光法(resonance-enhanced multiphoton emission spectroscopy; REMPI)(3.10)-(3.13)、レーザー誘起蛍光分光法(laser-induced fluorescence spectroscopy; LIF)(3.14)(3.15)、フーリエ変換赤外分光法(Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)(3.16)(3.17)等の気相診断法が、種々のCVD法に対して

適用されている。代表的なダイヤモンドCVDの原料ガス系であるCH₄-H₂系の場合、CH₃(メチルラジカル)やC₂H₂が主要な生成物として検出されている(3.1)-(3.7)(3.10)-(3.17)。気相診断結果等に基づき、上述のCH₃がCH₄-H₂系における成長前駆体として最も有力と考えられている(3.1)(3.5)(3.18)-(3.20)。一方、CH₄(3.21)、C₂H₂(3.22)あるいはCH(3.14)等であるとする意見もある。成長前駆体は、ダイヤモンド結晶を構成する原子である炭素を含む化学種であるが、この他に原子状水素Hが成長に必須の化学種であると信じられている(3.23)(3.24)。

数値計算による気相反応のシミュレーションは、気相診断法とならんで反応の解析を行なう上で有力な手段である。気相診断法では特定の化学種の挙動に関する情報しか得られず、*in-situ*診断も困難であるのに比べ、数値シミュレーションではモデル中で考慮している全ての化学種の挙動に関する情報が得られる。特に、ラジカルの様に反応性が高く短寿命・低濃度で検出が困難な化学種の挙動を知ることができる。これまでに、熱フィラメントCVD法等の熱アシスト型のCVD法(3.1)(3.5)(3.21)(3.23)(3.26)-(3.28)、RFプラズマCVD法(3.29)-(3.31)、アークジェットプラズマCVD法(3.32)(3.33)、燃焼炎法(3.14)(3.33)(3.34)等に関する反応シミュレーションが行なわれている。多くの場合単純化のため、一次元プラグフロー(押し出し流れ)系もしくは反応平衡が仮定されている。一次元プラグフロー系の場合、与えられた温度分布の下、無拡散一次元非可逆流れにおける気相中化学種の速度式が解かれる。このモデルでは、化学反応の速度論的挙動、特に気相中化学種組成の時間変化についての情報が得られる。熱フィラメントCVD系では、化学反応が最も活発に進行するフィラメント部分から基板に至る広範な温度下においての化学反応について検討されている。Harrisと共同研究者らは熱フィラメントCVD系を一次元プラグフロー系としてモデル化してH、CH₃、C₂H₂の挙動について検討し(3.1)(3.21)、CH₃が前駆体として有力であることを指摘した(3.1)(3.5)(3.21)。このような一次元プラグフロー系を用いた速度論的解析は、簡便である上、素反応過程を忠実に追跡できるため有用である。しかしながら、温度分布を適当に仮定する必要がある、拡散も無視されているため、結果の正当性について注意を払う必要がある。

反応平衡モデルは、一次元プラグフロー系の速度論モデルの対極にあたる反応計算モデルである。反応平衡仮定は、熱フィラメント(3.25)、熱プラズマ(3.32)(3.33)、燃焼炎(3.14)(3.33)(3.34)等の高温領域の反応をモデル化する場合に用いられる(3.26)-(3.28)。平衡モデルは流れシミュレーションに組み込むことが容易であるため有用である。例えば、DebRoyらは、二次元熱フィラメントCVD系に関し4種のフィラメント配置の場合について反応を考慮した流体計算を行ない、CH₃およびC₂H₂を中心に化学種の輸送に関する検討を行なっている(3.25)。彼らは温度2500Kのフィラメント域の反応平衡を仮定してフィラメント域から基板に至る化学種の拡散束量を見積もり、反応系に拡散が寄与していることを報告した。また、フィラメントと基板の上下の位置関係を変えても、温度分布や移流による化学種の輸送は影響を受けないことを示した。このモデルではフィラメント近傍以外での反応は無視されたが、単純に反応器内における流れ計算のみを行なった研究(3.35)-(3.37)よりははるかに高度であるといえる。しかし、実際の成膜系が化学平衡に到達している保証は無く、拡散や移流による化学種やエンタルピーの輸送現象につい

¹⁾ 主として以下の3論文の内容に基づく。E. Kondoh, T. Ohia, T. Mitomo and K. Ohtsuka, Journal of Applied Physics, **72** (1992) 705; E. Kondoh, T. Ohia, T. Mitomo and K. Ohtsuka, Japanese Journal of Applied Physics, **31** (1992) L1781; E. Kondoh, K. Tanaka and T. Ohia, Journal of Applied Physics, **74** (1993) 4513.

でも関与している。即ち、熱（エンタルピー）輸送、物質輸送、反応速度式を同時に解く熱流体反応計算を行わなければならない。従来このような計算はダイヤモンドCVD系では試みられたことは無かった。というのも、熱流体反応計算は、質量、運動量、エンタルピー、化学種に関する保存を記述する偏微分連立方程式を解く計算であるが、2000℃以上の高温と室温とが共存するCVD系では、各素反応や輸送の時定数のオーダーが大きく異なるため、方程式がstiffとなるためである(3.38)。

ところで数値シミュレーション結果は、実際の実験結果と対比・照合されることによって意味を持つ。各化学種の成長への関与や前駆体の特定といった踏み込んだ検討を行なう場合には、広範で精密によく制御された条件下において行われた成膜実験の結果と対応するシミュレーション結果とを比較する必要がある。これまでもシミュレーション結果と成膜実験との対比は試みられているが、実験条件を部分的に変化させているのみであったり(3.39)、データ点が少なく各パラメーターが成膜に与える傾向までも検証していなかったりしたため(3.33)(3.40)、十分な検討がなされているとは言えなかった。

ダイヤモンド合成機構を検討する上では、広範な実験条件下においてCVDパラメーターと成膜との実験的対応付けを行なうことが重要である。本研究で成膜実験に用いるAHF-CVD法は、各CVDパラメーターを独立・広範に制御することができ、数値モデル化も容易でシミュレーションに適している。本章ではまず広範な実験条件下で成膜実験を行ない各CVDパラメーターの影響について検討する。次にシミュレーションにより気相中の反応過程について考察を行なう。シミュレーションにはまず、簡便で計算時間が節約できることからこれまでも広く用いられてきた、一次元プラグフロー系速度論的解析を適用する。続いて、stiff性を解決した熱流体反応計算によってガス温度分布や化学種の拡散輸送を加味した反応解析を行ない、反応速度計算の正当性について検討するとともに、拡散等の輸送過程が反応に与える影響について考察する。数値計算結果と成膜結果とを比較し、ダイヤモンド成長種に関する検討ならびに水素原子の役割について論ずる。考察結果に基づき、フィラメント以外の熱励起手段による熱CVD法の提案を行ない、ダイヤモンドの合成が可能であることも実証する。

3. 2 実験

3. 2. 1 方法

実験装置の詳細については既に第2章で述べた。

原料ガスにはCH₄とH₂の混合ガスを用いた。ガス流量はマスフローコントローラーによって制御した。反応容器内の圧力は、絶対圧マノメーターを用いて測定し、バタフライコントロールバルブによって制御した。大きさ約7mm×25mmの(100)p型シリコンウェハを、代表粒径10μmのダイヤモンド砥粒を懸濁させたエチルアルコール中で60分間超音波処理によって「傷つけ」処理を行ない、基板に用いた。実験時にはある一つのパラメーターのみを変化させ、他のパラメーターは「標準」条件の値に固定した。標準条件は、フィラメント温度(T_f) 2050℃、基板温度(T_s) 920℃、フィラメント～基板間距離(L_{fs}) 6 mm、ガス全流量 600 sccm、圧力(P) 30 Torr、ガス中CH₄濃度(CH₄%) 1%である。

各パラメーターは、 $T_f=1900-2150$ ℃、 $L_{fs}=1-18$ mm、 $P=5-300$ Torr、CH₄% = 0.5-1.67 %の範囲で変化させた。

反応容器内を1 mTorr以下に減圧した後、水素ガスを600sccmにて導入しながら約30 Torrに維持した雰囲気下でシリコン基板を通電加熱し、約850℃で10 min間基板のクリーニングを行った。次に雰囲気圧力、ガス流量、フィラメント温度、基板温度を所定の値にしつつ原料ガスを導入した。基板温度は基板裏面（非鏡面側）をシリコン素子検出型放射温度計により、またフィラメント温度は光高温計にて、それぞれ反応容器に設けた石英ガラス窓を通じ測定した。

実験後、堆積した膜を走査型二次電子顕微鏡(scanning electron microscopy; SEM)およびラマン分光分析によって評価した。典型的なラマンスペクトルには、1333cm⁻¹のダイヤモンドのピークのほか約1550cm⁻¹に非ダイヤモンドのピークが見られた。両者のピーク比 I_{1550}/I_{1333} を結晶性の評価指標として定義し、実験結果を整理した。 I_{1550}/I_{1333} の値が小さい場合には膜中に含まれている非ダイヤモンド質炭素の量が少なくより結晶性が良いことになる^{*)}。膜厚はSEM観察によって求めた。非ダイヤモンド質が含まれている場合でも、 $I_{1550}/I_{1333} < 1$ の場合には堆積した膜の密度は純粋なダイヤモンドの値と変わらないため(3.41)、SEM観察から求めた成膜速度に基づきダイヤモンドの析出特性を議論してよい。

3. 2. 2 結果

図3.1に成膜速度・ I_{1550}/I_{1333} と T_f との関係を示す。成長速度は $T_f=2000$ ℃近辺を境として急増したが更に T_f を増大させてもそれほど変化しなかった。 I_{1550}/I_{1333} 値は T_f の増大と共に減少した。即ち、結晶性は良好となった。圧力 P の影響を図3.2に示す。約30 Torrで成膜速度がピーク値をとった。 I_{1550}/I_{1333} 値は P と共に増大し、約20 Torrで最大となった後急激に減少したが、100 Torr以上で再び増大した。CH₄%も成膜速度と結晶性に大きく影響した。図3.3にその結果を示す。成長速度はCH₄%と共に増大し、約1.0%

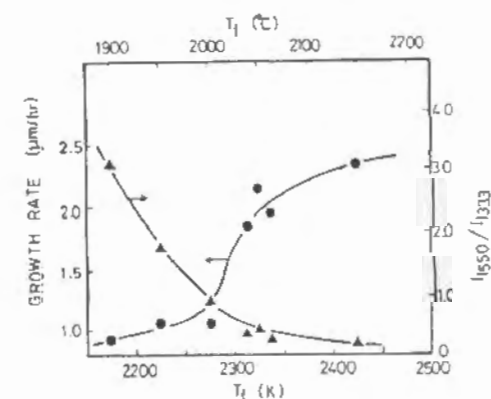


図 3.1 成膜速度・ I_{1550}/I_{1333} と T_f との関係。

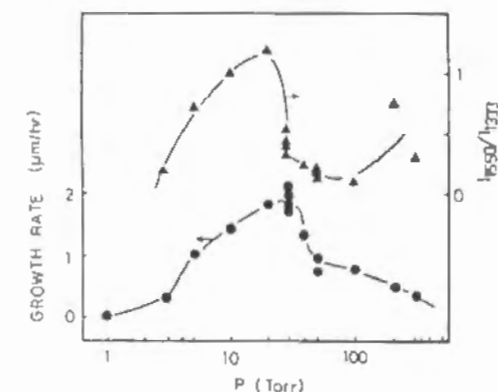


図 3.2 成膜速度・ I_{1550}/I_{1333} と P との関係。

^{*)} I_{1550}/I_{1333} 値が小さいとファセット面が発達したモロフォジを呈する。詳細は第5章で議論する。

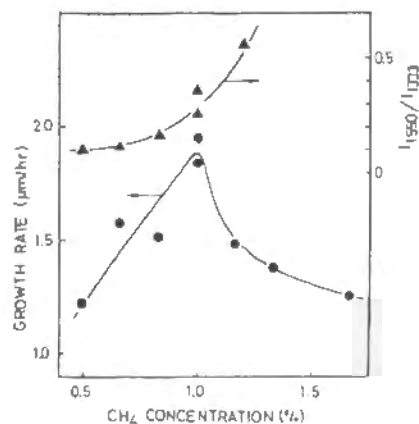


図 3.3 成膜速度・ I_{1550}/I_{1333} と $CH_4\%$ との関係。

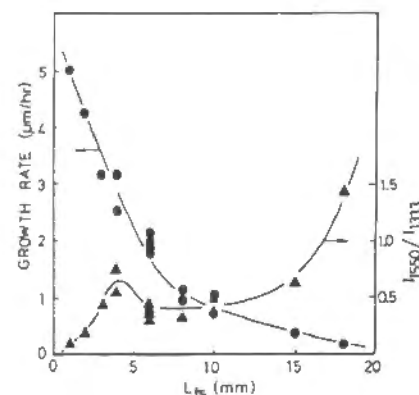


図 3.4 成膜速度・ I_{1550}/I_{1333} と L_{fs} との関係。

で最大となった。 I_{1550}/I_{1333} 値も $CH_4\%$ と共に増大したが、1.33%ではダイヤモンドのラマンピークが観察されなかった。 L_{fs} が小さくなると共に成膜速度は劇的に増大し、同時に I_{1550}/I_{1333} 値は減少した(図3.4)。炭素収率、即ち原料ガス中の全炭素供給量に対する析出量の比は、標準条件の場合 2.9×10^{-3} であった。

3. 3 モデル計算

3. 3. 1 一次元プラグフローモデル

計算は、定圧、定流量条件の下で、理想気体、一次元プラグフロー、ガス温度分布を仮定しておこなった。反応熱がガスのエンタルピー変化に与える影響は無視した。ガス温度分布は簡単化のため、フィラメントとフィラメント-基板間の2つの領域に分けて考えた。フィラメントゾーン($x=0-0.2$)では、温度 $T(K)$ は T_f に等しい。続くフィラメント-基板間($x=0.2-0.2+L_{fs}$)では、 $T=T_f-(T_f-T_s)(x-0.2)/L_{fs}$ とした。即ち、ノズルからフィラメントに到達したガスの温度は直ちにフィラメントと同一の温度 T_f となり、フィラメント直径分の距離を通過する。その後ガスは、フィラメントから L_{fs} 離れた温度 T_s の基板に到達するが、その間の温度分布は第1次近似される。

FTIR法による分析の結果(3.16)(3.42)、マイクロ波プラズマCVD法(3.16)、熱フィラメントCVD法(3.42)の気相中安定化学種として、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 が検出されている。そこで解析には、主要な10の化学種に関する26の素反応を採用した。計算に用いた反応速度式はTsangのデータ集によった(3.43)。これは燃焼の素反応に関しTsangが過去の研究を評価して得た推奨式であり、広く用いられているものである。本計算関係分を抜粋し表3.1に示す。計算の単純化のため、ならびに表面反応に関する知見が得られていないため、成長表面における反応は無視した。

反応計算は時間領域で行うので、時刻 t と位置 x を対応させる必要がある。状態方程式から、ガス線速度 V_{GAS} 、同標準状態換算値 V_{STP} 、 T 、 P の関係式は、

表 3.1 計算で用いた反応式と反応速度定数 (3.43)

Reaction	Rate constant	
$H_2+M \rightarrow H+H+M$	$7.6 \times 10^{-5} T^{-1.4} \exp(-52530/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$H+H+M \rightarrow H_2+M$	$1.5 \times 10^{-20} T^{-1.3}$	$cm^6 molecule^{-2} s^{-1}$
$CH_4+H \rightarrow CH_3+H_2$	$3.73 \times 10^{-20} T^3 \exp(-4406/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$CH_3+H_2 \rightarrow CH_4+H$	$10^{15.57} \exp(-52246/T)$	s^{-1}
$CH_3+H \rightarrow CH_4$	$2 \times 10^{-9} T^{-0.4}$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$CH_3+CH_3 \rightarrow C_2H_6$	$1.68 \times 10^{-9} T^{-0.64}$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_6 \rightarrow CH_3+CH_3$	$10^{22.5} T^{-1.79} \exp(-45834/T)$	s^{-1}
$C_2H_6+H \rightarrow C_2H_5+H_2$	$9.2 \times 10^{-22} T^{3.5} \exp(-2600/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_5+H_2 \rightarrow C_2H_6+H$	$5.1 \times 10^{-24} T^{3.6} \exp(-4253/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_5+H \rightarrow C_2H_4+H_2$	3.0×10^{-12}	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_4+H_2 \rightarrow C_2H_5+H$	$1.7 \times 10^{-11} \exp(-34300/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_4+H \rightarrow C_2H_3+H_2$	$2.2 \times 10^{-18} T^{2.53} \exp(-6160/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_3+H_2 \rightarrow C_2H_4+H$	$5.0 \times 10^{-20} T^{2.63} \exp(-4296/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_3+H \rightarrow C_2H_2+H_2$	1.6×10^{-10}	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_2+H_2 \rightarrow C_2H_3+H$	$4.0 \times 10^{-12} \exp(-32700/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_2+H \rightarrow C_2H+H_2$	$10^{-10} \exp(-11200/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H+H_2 \rightarrow C_2H_2+H$	$1.9 \times 10^{-11} \exp(-1450/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$CH_3+C_2H_6 \rightarrow CH_4+C_2H_5$	$9.1 \times 10^{-25} T^4 \exp(-4169/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_5+CH_4 \rightarrow C_2H_6+CH_3$	$1.4 \times 10^{-25} T^{4.14} \exp(-6322/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_5+M \rightarrow C_2H_4+H+M$	$4.8 \times 10^9 T^{1.19} \exp(-18722/T)$	s^{-1}
$C_2H_4+H \rightarrow C_2H_5$	$1.4 \times 10^{-15} T^{1.49} \exp(-499/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2+H_2$	$10^{12.9} T^{0.44} \exp(-44670/T)$	s^{-1}
$C_2H_2+H_2 \rightarrow C_2H_4$	$5.0 \times 10^{-13} \exp(-19600/T)$	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
$C_2H_2 \rightarrow C_2H+H$	$10^{15.2} \exp(-62445/T)$	s^{-1}
$C_2H+H \rightarrow C_2H_2$	3.0×10^{-10}	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$

$$\int \frac{V_{GAS}(x) dt}{dT(x)} = \frac{760}{273} \cdot \frac{V_{STP}}{P} \int dt \quad (3.1)$$

となる。これを解くことにより時刻 t における位置 x を得た。

フィラメントゾーン入り口のガス線速度の値には、内径6 mmのノズルから600 sccmのガスを流した場合の値353.68 mm/sを用いた。計算には実験に準じた標準条件値として、 $P=30$ Torr, $T_f=2000$ °C, $T_s=1000$ °C, $L_{fs}=6$ mm, $CH_4\%=1\%$ を用い、これらの値を種々変えて各化学種濃度の時間変化を求めた。具体的には、 $t=0$ secで $T=T_f$, $x=0$

mmとし各化学種濃度の初期値を与えて計算を開始し、時間経過中は各時刻における x , T , 反応速度定数を算出して反応の微分方程式の解を得、ガスが基板に到達した時点で計算を終了した。微分方程式の計算にはルンゲ・クッタ・ギル法を用いた。

3. 3. 2 反応性熱流体モデル

熱流体反応計算では、ノズル出口から基板に向かう主流方向を長手方向とする二次元空間をモデル化した^{*)}。熱フィラメントは実際には円柱状であるが、層流理論によれば円柱に対向する主流が円柱のまわりに作る流れは円周分の長さを有する平板に添った流れとほとんど同一である。熱フィラメントCVD系のフィラメントまわりの流れのレイノルズ数は 10^{-2} のオーダーであるので完全な層流であるといつてよく、計算では

図 3.5 熱流体反応計算に用いた反応座標系。

フィラメントを $0.2\pi/2$ mmの平板として扱った。主流は基板に垂直にぶつかったのち基板と平行に流出するものとした。計算に用いた反応系を図3.5に示す。

反応性流体は、質量、運動量、エンタルピーおよび化学種数密度の保存式として記述される。計算では二次元、定常、層流、理想気体を仮定し、質量密度、粘度、および熱伝導度の空間変化についても考慮した。原料ガスの99%以上は H_2 であるため、質量密度には H_2 の値を用い、化学反応に伴う質量密度およびエンタルピーの変化を無視して、モデルを単純化した。温度勾配ならびに圧力勾配による拡散は無視した。以上から、基礎式として次の式が得られる。

$$\text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (3.2)$$

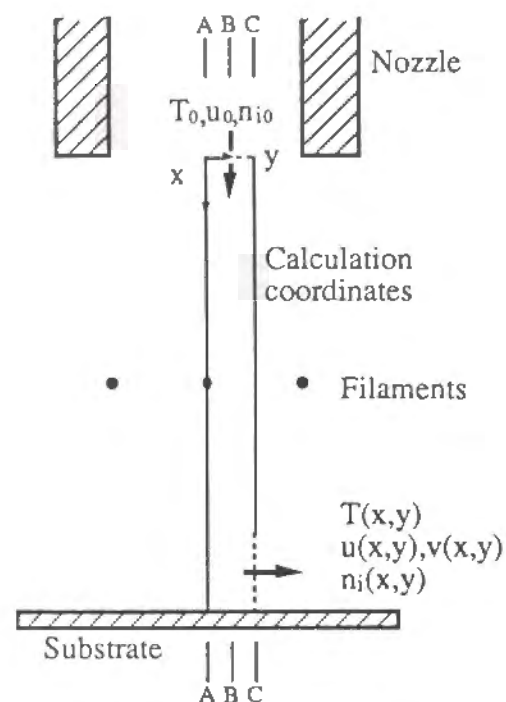
$$\rho(\mathbf{u} \cdot \text{grad})\mathbf{u} - \mu \Delta \mathbf{u} = -\text{grad} p, \quad (3.3)$$

$$\text{div}(\rho \mathbf{u} h) - \kappa \text{div}(\text{grad} T) = 0, \quad (3.4)$$

$$\text{div}(\rho \mathbf{u} n_i) - \text{div}(D_i \text{grad} n_i) = S_i / \rho', \quad (3.5)$$

ここで、 ρ は質量密度 (kg/m^3)、 \mathbf{u} は速度ベクトル (m/s)、 μ は粘性係数 ($\text{kg/m}\cdot\text{s}$)、 p はスカラー圧力 (Pa)、 h はエンタルピー (J/kg)、 κ は熱伝導度 ($\text{J/m}\cdot\text{K}\cdot\text{s}$)、 n_i は化学種 i のモル比 (無次元)、 D_i は化学種 i の H_2 中拡散係数 (m^2/s)、 S_i は化学種 i の生成項 ($\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$)、 ρ' は数密度 (m^{-3})である。

境界条件は、反応系の入口、出口と壁における、速度ベクトル \mathbf{u} の x , y 各成分 (u , v)、



温度、圧力、および化学種の数密度について次のように規定した。

$$\text{入口} \quad u = u_0, \quad T = 298 \text{ K}, \quad n_i = n_{i0},$$

$$\text{出口} \quad \frac{\partial T}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial n_i}{\partial x} = 0, \quad p = p_0,$$

$$\text{フィラメント壁} \quad T = T_f, \quad u = 0,$$

$$\frac{\partial u}{\partial y}, \quad \frac{\partial T}{\partial y} : \text{層流壁条件}$$

$$\text{基板壁} \quad T = T_s, \quad v = 0,$$

$$\frac{\partial v}{\partial x}, \quad \frac{\partial T}{\partial x} : \text{層流壁条件},$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial x} = 0,$$

その他の壁および境界は対称条件とした。なお、添字0は初期値であることを示す。

各々の化学種の H_2 中での拡散係数は、Lennard-Jones 12:6 ポテンシャルを用いて分子運動論から算出した。ポテンシャルパラメーターの値の大半は文献(3.44)に拠った。動粘度は温度に関する2次の近似式で求め、熱伝導率はプラントル数と比熱から計算した。反応モデルは表3.1に示したものと同一である。第4章で述べるように、本研究における通常の成長条件では表面反応律速となる。そのため、化学種の空間濃度分布に及ぼす表面反応の影響は小さいと考えてよい。加えて、表面反応機構は均一系における反応程十分に明らかにされているとはいえない。そこで、反応モデルを単純化するため表面反応に関しては無視した。計算に用いた標準CVD条件値は、 $T_f = 2323\text{K}$, $T_s = 1103\text{K}$, $p = 4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ (30 Torr), $CH_4\% = 1\%$, 標準状態における流入ガス線速度 = 50.9 cm/s (流量600sccm), $L_{fs} = 6 \text{ mm}$ とした。これらの値は実際の標準成膜条件と同じである。

上述の偏微分方程式群を、境界条件、温度状態方程式、エネルギー状態方程式と連立させ、 31×15 の不均等グリッド上で解いた。各方程式の離散化はコントロールボリューム法(3.45)によって行ない、トーマス法を用いた line-by-line 法によって反復解を得た。計算はすべてVP-2200スーパーコンピュータ上で行ない、収束解を得るためにはプロセッサ時間で、最も少ない場合でも数時間を要した。一次元プラグフローの場合、即ち粘性・拡散がなく所定の温度分布が与えられた1方向流れの場合について計算を行ない、§ 3. 3. 1の反応速度計算モデルの場合とほぼ一致することを確認した。

3. 4 考察

AHF-CVD法による実験では、CVDパラメーター各々が独立に成膜特性に及ぼす影響を抽出することができる。数値シミュレーションでは、一つのCVDパラメーターを変化させてその影響を検討することが普通である。従って、AHF-CVDの結果とシミュレーション結果とを対応させることは有益であるといえる。本章ではまず簡便な一次元プラグフロー系を用いた速度論的解析を適用し、実験で変化させたすべてのCVDパラメーターについてシミュレーションとの対応を得る。続いて、熱流体反応計算によってガス温

^{*)} 反応容器全体にわたってモデル化を行なうことが望ましいが、反応を考慮した本モデルでは莫大な計算時間を必要とするため実際的でない。そこで、主たる反応系であるフィラメント～基板間のみに着目してモデル化した。

度分布や化学種の拡散輸送を加味した反応解析を行ない、反応速度計算の正当性について検討するとともに、拡散等の輸送過程が反応に与える影響について考察する。いずれの場合にも、数値計算結果と成膜結果とを比較し、各化学種の成長への寄与について検討する。特にダイヤモンド成長種に関する検討ならびに水素原子の役割について論ずる。

3. 4. 1 一次元プラグフローモデルによる解析

(1) ダイヤモンドの成長前駆体

各化学種のモル分率の時間変化を図3.6に示す ($CH_4\% = 1\%$, $L_{fs} = 10\text{ mm}$)。 CH_3 や H が熱化学反応によってフィラメントで生ずるが、非常に短いフィラメント滞留時間 ($1 \times 10^{-5}\text{ sec}$ 以下) のため、フィラメント部の反応は平衡に到達していない。後続反応も $10^{-5} \sim 10^{-4}\text{ sec}$ 以内の短時間の反応である。フィラメントでは熱解離反応により、主に CH_3 と H の生成が進む。ガス温度の低下するフィラメント～基板間では、 CH_3 は減少しそれに追従して H も減少する。図3.7-3.9に、化学種濃度の各CVDパラメーター依存性を示す。

実験結果と計算結果とを成長速度のCVDパラメーター依存性に関して比較すると、以下の点で良い一致が見られる。(i)フィラメント～基板間距離 (L_{fs}) ; CH_3 のプロファイルのみが成長速度のそれと良い一致を示す (図3.4と3.7)。(ii)フィラメント温度 (T_f) ; 成長速度、 CH_3 濃度の計算値 ($[CH_3]$) 共に、ある遷移温度を境として急激に増加し、その後平坦となる (図3.1と3.8)。(iii)圧力 (P) ; 成長速度、 $[CH_3]$ 共に、数十 Torr で

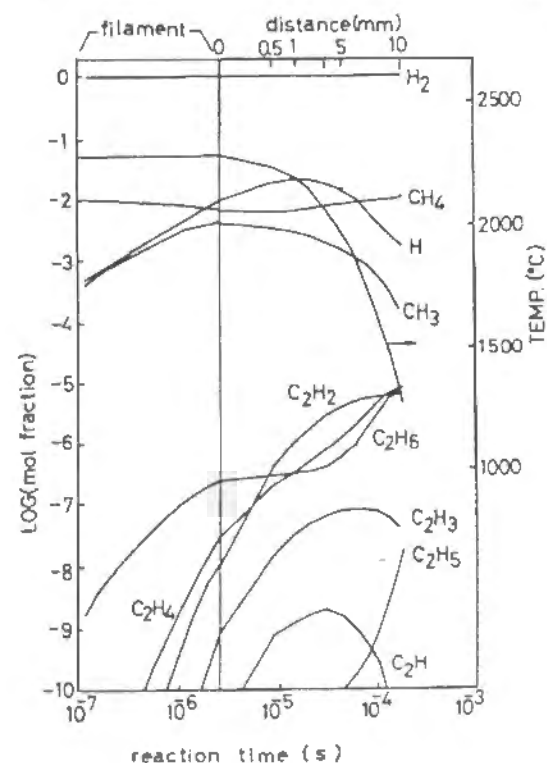


図3.6 各化学種のモル比の時間変化。 $L_{fs} = 10\text{ mm}$, $CH_4\% = 1.0\%$ 。計算で仮定した温度分布も書き入れである。

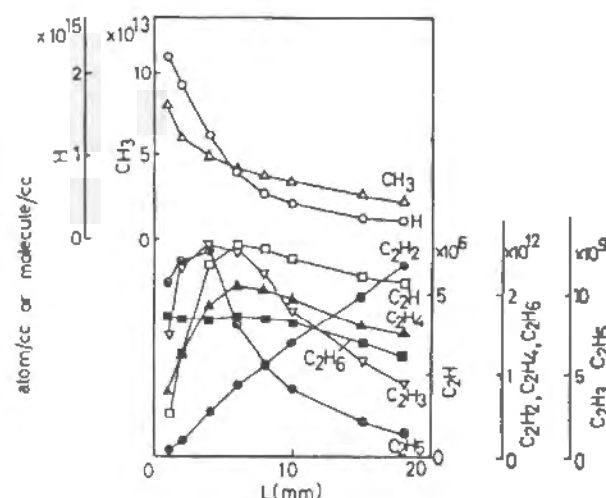


図3.7 化学種濃度のフィラメント～基板間距離 (L_{fs}) 依存性。

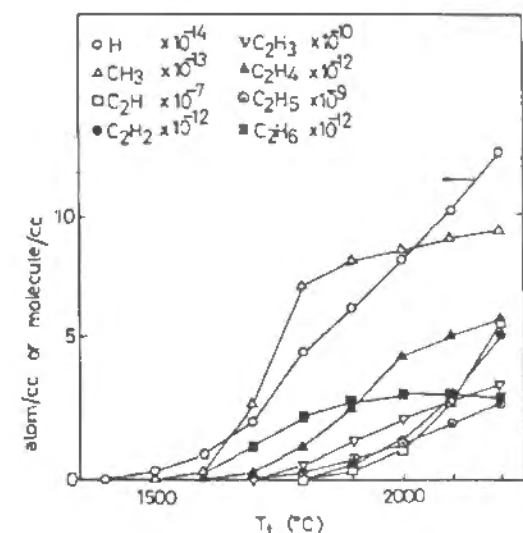


図3.8 化学種濃度のフィラメント温度 (T_f) 依存性。

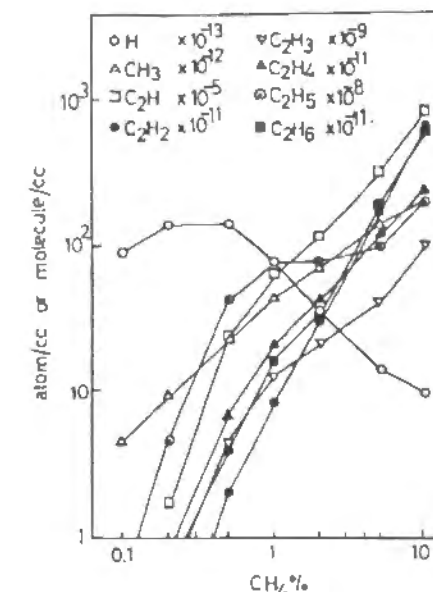


図3.9 化学種濃度のメタン濃度 ($CH_4\%$) 依存性。

最大となった。(iv) CH_4 濃度 ($CH_4\%$) ; 成長速度、 $[CH_3]$ 共に、 $CH_4\% = 1.33\%$ までは直線的に増加した (図3.3と3.9)。(v)炭素収率は 2.9×10^{-3} であったが、 CH_4 の生成物で 1×10^{-3} 以上の解離率を有する化学種は CH_3 のみである。以上の比較から、 CH_4 - H_2 系を原料とする場合のダイヤモンド前駆体は、 CH_3 であると考えるのが妥当である。これまでも、 CH_3 が CH_4 - H_2 系における成長前駆体として最も有力であることが指摘されており(3.1)(3.5)(3.18)-(3.20)本研究の結果もこれと一致するが、多数のCVDパラメーター依存性を実験と理論の両面から同時に検討して得られた結論としては初めてである。なお、 C_2H_2 は距離と共に増加する傾向があり、これのみをプリカーサーとする考え方(3.22)は支持できない。

(2) Hの作用

さて、 H はダイヤモンドの成長過程において、(i)成長表面を安定化し表面最構成を防ぐ(3.2)(3.46)(3.47)、(ii)安定相であるグラファイトを優先的にエッチングし、その析出を防ぐ(3.48)、(iii)水素終端されたダイヤモンド表面に前駆体の吸着しうる活性サイトを形成する(3.18)(3.23)(3.49)、(iv)気相中で活性な化学種を生成させると同時に活性な炭化水素種同志の最結合を抑制する、等の作用を有しているものと考えられている。最初の3作用からは、 H が十分に気相中に存在すれば、結晶性が向上したりダイヤモンドの成長速度が増大したりすることが期待される。気相反応における H の作用については既に計算モデルに反映させている。そこで次に、 H が結晶性に及ぼす影響について考察する。なお、気相反応における H の作用については、§3.4.2で更に詳細な検討を行なう。

フィラメント温度が増大すると、 I_{1550}/I_{1333} の値は減少した。即ち結晶性が向上した (図3.1)。対応する計算 (図3.8) は T_f の増大と共に H 濃度が増加することを示している。従って $[H]$ が増加すると結晶性が向上するものと考えられる。 I_{1550}/I_{1333} の値は、

$CH_4\%$ 約1%までは $CH_4\%$ とともに増加する。しかし、 $[H]$ はこの範囲では大きく変化しない(図3.3と3.9)。この挙動は、 $[H]$ の絶対値だけではなくH濃度の CH_3 濃度に対する比($[H]/[CH_3]$)も結晶性に影響を及ぼすと考えるのが自然である。 $CH_4\%$ が増加すると逆に $[H]/[CH_3]$ は低下するので結晶性が低下し、更に高 $CH_4\%$ 域ではダイヤモンドは析出しなくなる。結晶性に対する L_{fs} の影響も $[H]/[CH_3]$ によって説明できる(図3.4と3.7)。 L_{fs} が小さいと結晶性は良好であったが、この条件では $[H]/[CH_3]$ は大きい。逆に結晶性の低下した大 L_{fs} では $[H]/[CH_3]$ は小さくなる。

以上から、前駆体濃度に対するH濃度比(本系では $[H]/[CH_3]$)が大きければダイヤモンドの結晶性が向上するといつてよい。Hはダイヤモンドの析出を援助・促進し、H濃度/前駆体濃度比が大の場合にはダイヤモンドと競合析出する黒鉛のエッチング速度が高く最構成も起きにくいのであろうと考えられる。

Hはダイヤモンドの析出を促進し、少なれば結晶性が落ちる。これとは別に成長の阻害種の存在がダイヤモンドの析出を抑制したりあるいは結晶性を低下させたりすることも考えられる。代表的な成長阻害種として、 C_2H_2 が考えられる。 C_2H_2 の三重結合を形成する π 結合は開裂しやすく、重合反応が容易に起こる。実際、本モデルによる計算でも、 C_2H_2 濃度が高い成長条件では結晶性が低下している。マイクロ波プラズマの*in-situ*診断において、 $CH_4\%$ が増大しても気相中の安定種(CH_4 や C_2H_4)の分配関係は低 $CH_4\%$ の場合(即ち結晶性の良好なダイヤモンドが堆積する場合)と同一に保たれるにもかかわらず、 C_2H_2 濃度は増加することが報告されている(3.16)。

3. 4. 2 反応性熱流体モデルによる解析

(1) ガスの温度・線速度分布

図3.10に、フィラメント～基板方向(x軸)に沿ったガス温度分布の計算結果を示す(L_{fs} は6 mm)。図中AA, BB, CCは、図3.5に示した線の記号に対応しており、AAは加熱壁(フィラメントに相当)を通る軸、CCはフィラメント間の中央を通る軸である。ガス温度は、フィラメントの手前約2 mmまでは流入温度298 Kを維持しているが、その後急上昇する。AA軸上ではガス温度はほぼフィラメント温度まで到達するものの、BB軸とCC軸上ではそれ程の高温までは到達しない。つまり、供給されたガスの大部分はフィラメント温度までは到達しないといえる。x軸方向の温度はフィラメントから約2 mmまでは均一であるが、より低温の基板によって冷却されて次第に減少し、フィラメント温度ま

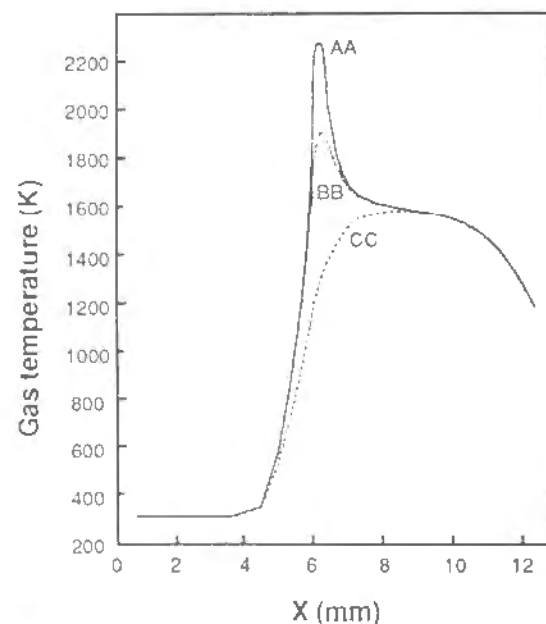


図 3.10 フィラメント～基板方向に沿ったガス温度分布。

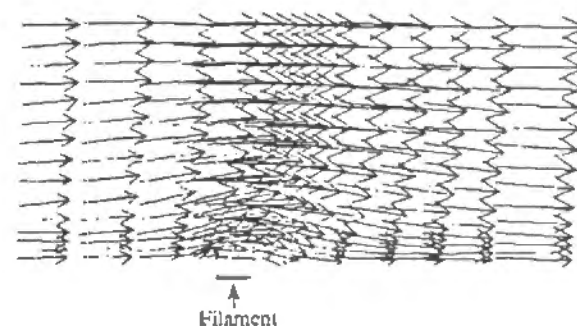


図 3.11 フィラメント近傍の速度ベクトル分布の一例。mm以内で700-1000 Kもの急激な温度降下が起こることを報告しており、

本研究の計算結果と良く一致している。

フィラメント近傍の速度ベクトル分布の例を図3.11に示す。フィラメント近傍は高温であるためガス線速度が増大する。極く近傍では粘性摩擦のためガスがフィラメントに拘束されガス線速度は低下する。即ち、この部分では高温部分における単位長当たりのガス滞留時間が長いことになる。従って、フィラメント極く近傍では反応がより進むことが予測される。

(2) 化学種濃度分布

生成物の二次元分布の一例を図3.12に示す。 L_{fs} は2 mmである。 CH_3 , H共同様のプロファイルを示しており、x方向については距離と共に徐々に濃度が増加してフィラメント部分で最大となり、一方y方向ではフィラメント周辺を除けばほぼ均一である。図3.13にAA軸に沿った全生成物濃度分布を示す。 C_2 -種のプロファイルはH等と比べてフィラメント周辺でより急峻なピークを持つが、これはHの拡散係数が大きいためである。H, CH_3 や C_2H_2 などの反応生成物はフィラメント手前の上流側にも存在している。この領域のガス温度は流入温度である298 Kとほぼ等しく、熱化学反応は進まない。従ってこれらの化学種は下流側からの拡散によって輸送されてきたことが明らかである。

拡散の効果を明確にするため、拡散を無視した場合について計算を行なった。具体的には、各化学種の拡散係数を0に設定して計算を行なっている。結果を図3.14に示す。ガス温度が高くなるフィラメント近傍で生成物濃度が急峻に立ち上がっている。各化学種濃度の変化はガス温度の変化と対応しておりフィラメントより上流には反応生成物が存在して

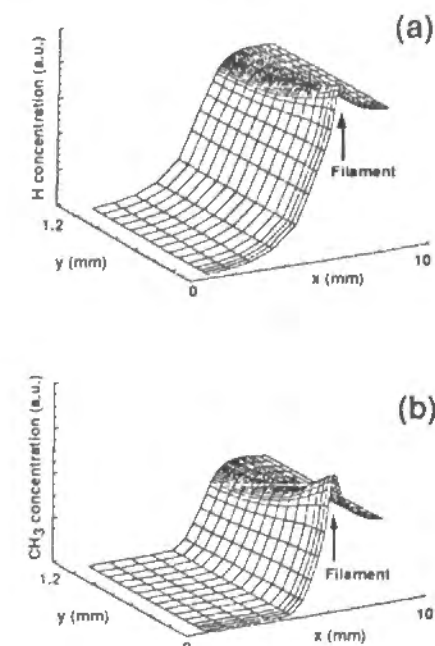


図 3.12 生成物の2次元分布の一例。(a) H, (b) CH_3 . L_{fs} は2 mm。

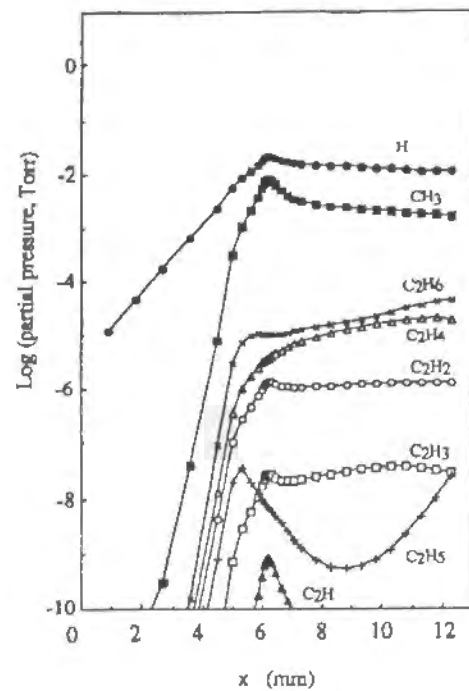


図 3.13 AA軸に沿った全生成物濃度分布
(拡散あり)． L_{fs} は6 mm.

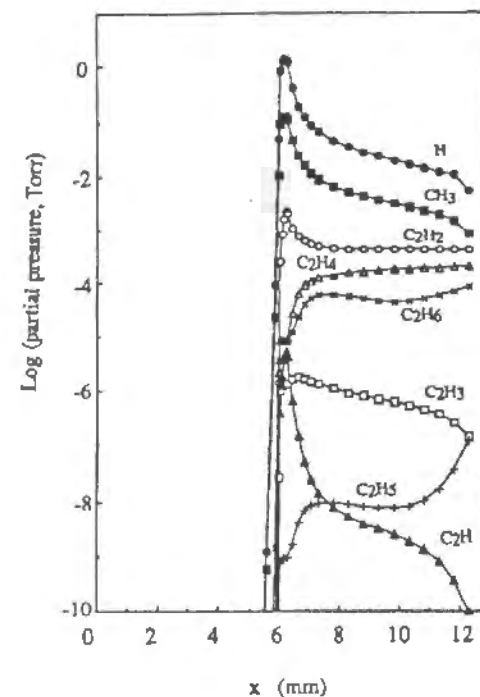


図 3.14 AA軸に沿った全生成物濃度分布
(拡散なし)． L_{fs} は6 mm.

いない。この傾向は全ての化学種に共通している。フィラメント部分と基板位置の濃度の差は拡散の許される場合（図3.13）よりも大きい。注目すべきことは、 C_2H や C_2H_2 等の C_2 -種の濃度が拡散が許される場合よりも高いことである。拡散が無い場合化学種は移流のみによって下流に輸送されるから、下流側では拡散が許される場合の値よりも高くなることは当然の様にも思える。しかし、拡散が許される場合の C_2H_2 濃度は拡散を無視した場合よりも2-3オーダーも高い。従って、拡散が許される系の平均 C_2 -種濃度は拡散無しの系の値よりも明らかに低いといえる。この様に両者の C_2 -種の濃度差は極めて大きく、原因が単純な輸送現象によるとはいえない。つまり、拡散が反応系にも大きく関与している。本研究の系のPeclet数は1-10であり、この値は熱フィラメントCVD系としては十分大きいのであるが、それでも拡散の影響は無視できないといえる。拡散によって化学種の分布は均一になり同時に C_2 -種は生成しにくくなる。 C_2 -種の減少はHの拡散に起因する。気相中で支配的な反応の多くは、



である。フィラメント領域で生成したHは低温域に拡散してゆき低温で安定な C_2 -種の生成を防止する。Hの拡散係数は大きいから系内の広い範囲でこの作用が起き、均一かつ低濃度な C_2 -種の分布がもたらされる。従来の多くの研究においては、H、 CH_3 、 C_2H 、 C_2H_2 等成長に関与すると考えられる化学種が熱フィラメントやそれに類似の高温領域のみで生成するものとして取り扱われていた(3.25)-(3.28)。本研究の結果は、フィラメント部分のみばかりでなくフィラメント～基板間全体に均一な場が形成されておりこれが成長種の供給源として作用していることを示すものである。このような均一な反応場は

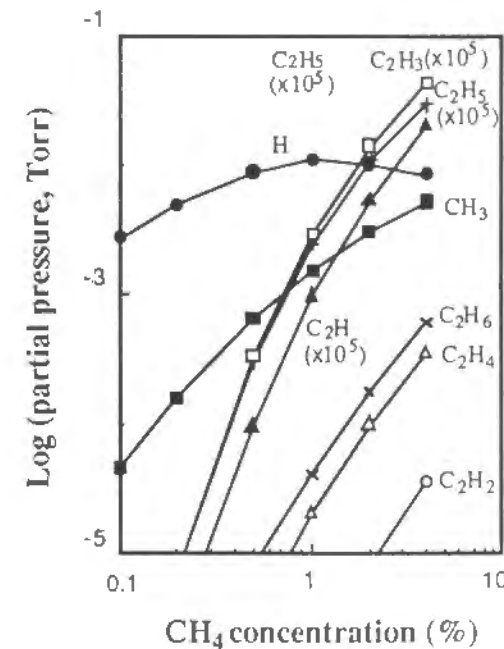


図 3.15 基板位置における気相中化学種濃度の
 $CH_4\%$ 依存性。

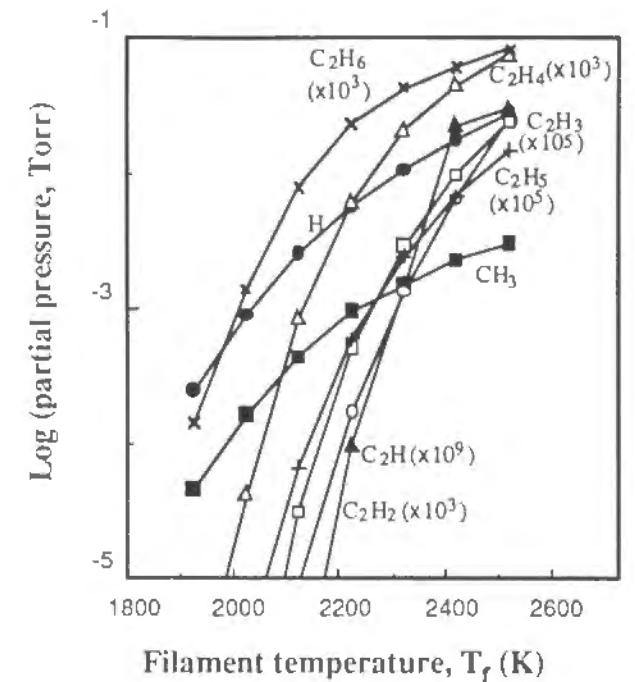


図 3.16 基板位置における気相中化学種濃度の
 T_f 依存性。

プラズマCVD法におけるプラズマ部分と類似している。

C_2 -種濃度と異なり、系内の平均H濃度は拡散の有無にかかわらず変わらない。詳細は後述するが、Hは過平衡（superequilibrium）に存在しH、 H_2 、 CH_x 種間の分配関係は部分平衡（partial equilibrium）に保たれている。従って、Hの分布は拡散の影響を大きく受けるが、平均H濃度の値はHと C_2 -種間の分配関係にはあまり作用されない(3.11)(3.52)(3.53)。

(3) 気相反応

数値計算の結果を評価するため、化学種濃度のCVDパラメーター依存性を既往の気相分析に関する研究の結果と比較した。図3.15-3.17に基板位置における気相中化学種濃度の $CH_4\%$ 、 T_f 、 P 依存性を示す。Hsu (3.3)およびHarrisとWeiner (3.5)は、質量分析器を用いて熱フィラメントCVD系の気相中の

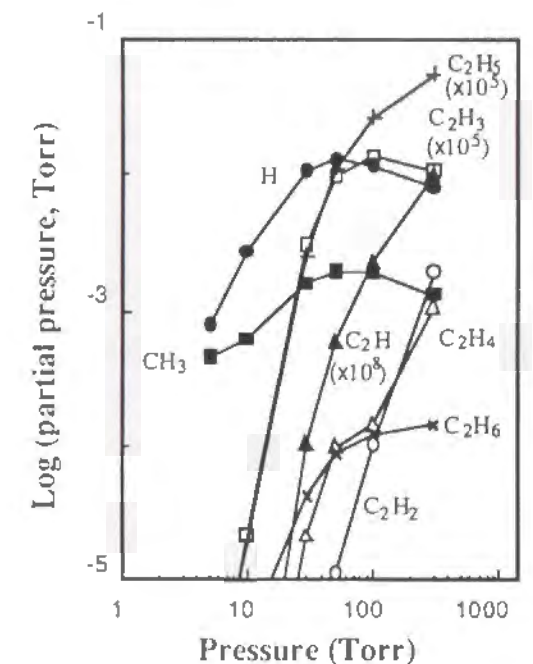


図 3.17 基板位置における気相中化学種濃度の
 P 依存性。

H^(3.3), CH₃^(3.5), CH₄^{(3.3)(3.5)}, C₂H₂^{(3.3)(3.5)}の濃度のCH₄%依存性を測定した。両者を総合すると、H濃度はCH₄%=約1%まではほぼ一定であるが、更にCH₄を添加してゆくと次第に低下する。一方、CH₃, CH₄, C₂H₂濃度はCH₄%とともに増加する。この点でCH₄添加の影響は計算結果と良く一致しているといえる。CelliとButlerはREMPI法によりH, CH₃濃度を測定しT_f依存性について求めた^{(3.11)-(3.13)}。彼らは、T_f = 1900-2500 Kの範囲ではT_fの増加に比例してH, CH₃濃度が増加することを報告している。この傾向は、本計算の結果と良く一致している。気相組成の圧力依存性については現在まで報告がないが、堆積実験の結果との比較について後ほど考察する。

次に濃度の値について考える。計算結果と測定結果とを比較して表3.2にまとめた。HとCH₃の濃度に関しては実測値は計算結果と良く一致しているが、CH₄とC₂H₂に関しては2-3オーダー濃度が異なる。この差は、本系の大きなガス線速度に由来するものと

表3.2 気相中化学種濃度（モル比）の実測値と本計算結果の比較

Species	Celli and Butler ^{a)}	Harris and Weiner ^{b)}	Hsu ^{c)}	This work
H			~2×10 ⁻³	~1×10 ⁻³
CH ₃	~2×10 ⁻⁵	~1×10 ⁻⁴	~1×10 ⁻⁴	~1×10 ⁻⁴
CH ₄	~6×10 ⁻³	~2×10 ⁻³	~4×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻²
C ₂ H ₂	~2×10 ⁻³	~2×10 ⁻³	~4×10 ⁻³	~1×10 ⁻⁶

a) 文献 (3.13)

b) 文献 (3.5)

c) 文献 (3.3)

考えている。典型的な熱フィラメント法では、円筒状の反応容器の一端に原料ガスを供給する装置構成となっており、フィラメント部分でのガス通過線速度は小さい^{(3.11)(3.54)}。例えば、HarrisとWeinerが実験に用いた系のガス線速度はわずか1 cm/sである^(3.5)。一方本系では原料ガスは細いノズルから大きな線速度でフィラメントに向かって吹き付けられる。この線速度は298 K換算で1290 cm/sもあり(600 sccm)、高温のフィラメント近傍では更に高いものとなる。高温域では次式の反応によってCH₃が生成する。



生成したCH₃は再結合反応により消失し、後続のHによる一連の水素引き抜き反応



によってC₂H₂が生成する。ガスの線速度が高ければ高温フィラメント域の滞留時間が小さくなるため、CH₃の最結合反応が起きにくくCH₃の減少は抑制される。つまり、滞留時間が減少するとC₂H₂が減少し、CH₄濃度は初期値である1%よりそれ程減じないことになる。以上が、既報の気相診断結果よりもCH₄濃度が高くC₂H₂濃度が低い計算結

果となった理由である。

線速度の他、拡散も気相反応に影響を与えることは前に見た。拡散によって化学種濃度分布は均一になりC₂-種濃度は1-3オーダー低下する。しかし拡散の有無にかかわらず、フィラメント～基板間ではCH₃濃度に対するH濃度の比([H]/[CH₃])は一定である。例えば拡散を考慮した図3.13の場合、[H]/[CH₃]はx = 7-12 (mm)の範囲で4.5 - 7である。一方拡散を無視した図3.14の場合でも、[H]/[CH₃]は10 - 7でありオーダーが変わる程ではない。従来より、次の2分子反応



は部分平衡にあることが指摘されている^{(3.5)(3.13)}。この時、部分平衡比 (partial equilibrium ratio)

$$\frac{[\text{H}_2][\text{CH}_3]}{[\text{H}][\text{CH}_4]} K_{eq} \quad (3.11)$$

は1に近い値となる^{(3.3)(3.5)}。ここでK_{eq}は、(3.10)式の反応の平衡定数である。K_{eq}の温度依存性は小さいのでフィラメント～基板間でその値はほぼ一定であり、部分平衡比も一定となる。本系でこの値を求めたところ約0.5であった。このことは、拡散の有無にかかわらず、フィラメント～基板間の雰囲気はH過平衡状態であることを意味している。また同時に、H, H₂, CH₃, CH₄間の分配関係が拡散の影響を受けないことも理解できる。従って、CH₄-H₂熱フィラメントCVD系においては、これらの化学種間の挙動は単純なプラグフローモデルによって十分説明可能であるといえる。プラグフローモデルは従来より広く用いられてきたモデルであり^{(3.1)(3.21)}、本研究においても前節で導入している。H, CH₃, CH₄間の分配関係は一定に保たれるとはいえ、各濃度の値はCH₃の再結合反応とそれに続くH引き抜き反応によって決まることは前述した通りである。この意味で、H, CH₃の濃度は化学種の拡散の影響を受けているのである。

(4) 成長種の検討

次に、広範なCVD条件下で行なった計算の結果(図3.15-3.17)と実際の成膜結果との対応を試みる。実験では、約1%まではCH₄%の増加に成膜速度は比例していた(図3.3)。成膜速度は圧力Pが約30 Torrで極大となり、フィラメント温度T_fと共に増大した。これらの結果はCH₃の挙動と極めて良く一致している。CH₄%の増加につれてCH₃は単調に増加するが、実験では約1%で成膜速度は極大値を持つ。これは§ 3. 4. 1で論じたように、ダイヤモンドの析出には高い[H]/[CH₃]比が必要であるためと考えられる。従って一次元プラグフローモデルと同様に、反応性熱流体モデルによっても、CH₄-H₂熱フィラメントCVD系における成長前駆体がCH₃であることが予測される。H, CH₃の挙動については一次元プラグフローモデルで精度良く予測できるのであるから、これは当然である。

本研究の反応性熱流体モデルは、フィラメント～基板間のみに着目しているため、例えばノズルから吹き出したガスの広がりといった三次元的な挙動が考慮されていない。完全な三次元シミュレーションは、現在のコンピュータの能力では相当の負荷となるが、今後望まれる解析である。

3. 5 低温励起熱CVD法の試み

(1) 熱フィラメント法の本質

ダイヤモンドを気相合成するには、反応を促進させるため気相を活性化することが必要であることは既に述べた。この手段としては熱フィラメント(3.54)-(3.56)、マイクロ波プラズマ(3.57)-(3.59)、ECR (Electron Cyclotron Resonance)プラズマ(3.60)、プラズマジェット(熱プラズマ)(3.61)-(3.64)、燃焼炎(3.65)-(3.70)等が用いられる。これらの手法に共通することは、活性化に大きなエネルギーが必要なことである。活性化により、成長前駆体やHが生成する。初期のダイヤモンド合成に関する研究(3.71)(3.72)ではこのような特別な活性化手段は用いられていなかったが、成長過程において果たすHの役割が明らかになるにつれて(3.2)(3.18)(3.23)(3.48)(3.49)必須の手段と考えられるようになった。各種活性化手段のうちでも熱フィラメント法は、構成が単純で容易な方法であり、大面積成膜の可能性を有した有用な方法であるといえる。しかし、熱フィラメント法は非常な高温を必要とし、多大な電力を必要とするばかりでなく、使用する部材も注意が必要である。特に大面積成膜のために多くのフィラメントを用いる場合に、このことが問題となる。従って活性化の温度は低温である方がより望ましい。

§ 3. 4において、熱フィラメント法では供給されたガスの大部分はフィラメント温度までは到達していないことを示した。また、成長に寄与する化学種としてCH₃が有力であることも示した。CH₃は、原料炭化水素の熱分解とそれに続くH引き抜き反応によって生ずる。成長表面におけるダイヤモンド生成反応にもHが必要であり、これは同時に非ダイヤモンド質炭素のエッチング作用も果たす。Hは水素分子と炭化水素の熱解離によってもたらされる。熱フィラメントCVD法における熱フィラメントはこれら熱解離反応を促進させる高温状態の実現のために用いられている。熱フィラメントは通常2000℃以上の高温に熱する必要があるが、供給されたガスの大部分はフィラメント温度までは到達しておらず、高い線速度でフィラメント部分を通過するため反応が十分進んでいないとは言えない。そこで加熱手段を大きくし反応時間を長くすることで必要な化学種をさらに低温で形成しダイヤモンドを析出できるものと考え、実験及び反応数値計算による考察を行った。

(2) 方法

2種の低温励起方法を用いて実験を行なった。一つは「加熱ノズル法」で、タングステンまたは窒化ほう素(BN)製のノズル(タングステンは外径7mm×内径3mm, BNは外径7mm×内径2mm)、ノズル加熱用のタングステンコイル、傷つけ処理を行なったシリコン基板から構成される。装置模式図を図3.18に示す。原料ガスを加熱ノズルに通じせしめて「活性化」し、基板上に導入する。ノズル先端とシリコン基板との間の距離は2

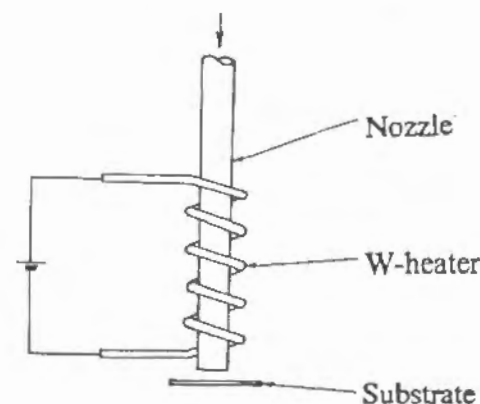


図 3.18 加熱ノズル法の模式図。

mmとした。原料にはCH₄ 1%-H₂混合ガスを用い、これをノズル内に供給して活性化させ基板上に導入する。ノズルと基板の温度はそれぞれ1750-1950℃と900-950℃、原料ガス流量は100-300 sccm、圧力は30 Torr、加熱部分の長さは約3 cmである。もう一つの方法は「加熱プレート法」で、通電加熱されたタングステン板、原料ガス供給用の石英ノズル、および傷つけ処理したシリコン基板によって構成される(図3.19)。シリコン基板は加熱プレートと平行に数mm離して設置される。原料ガスは加熱プレートと基板との間に供給した。加熱プレートと基板の温度はそれぞれ1450-1600℃と980-1000℃、ガス流量は300 sccm、圧力は30 Torrとした。ノズル、プレート、基板の各温度は光温度計もしくは放射温度計によって測定した。堆積した膜は、SEM、ラマン分光分析、高速反射電子線回折(reflection high-energy electron diffraction; RHEED)によって評価した。

(3) 低温合成の実証と気相反応解析

図3.20に加熱ノズル法によって得られた膜のラマンスペクトルおよびRHEEDパターンを示す。膜はノズルの中心軸上に得られており、この膜がノズル内の反応によってもたらされたものと判断した。ダイヤモンドのラマンピーク(1333 cm⁻¹)強度は十分であるとは言えないが、RHEEDパターンはダイヤモンド結晶の存在を明瞭に示している。ダイヤモンド合成が確認された最も低い温度は1750℃であった。BNノズルの場合、ダイヤモンドのラマンピークはほとんど確認できなかった。BNノズルが実験後消耗し細っていたことから考え、BNは高温の水素雰囲気中で分解しある種の阻害種の生成や阻害反応が生じたものと考えられる。加熱プレート法で得られた膜のラマンスペクトルを図3.21に示す。プレート温度1600℃でも1450℃ダイヤモンドのラマンピークが明瞭に観察される。このように、1450~1750℃の低温の活性化によっても

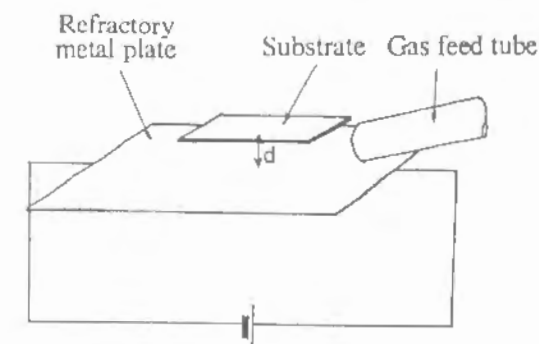


図 3.19 加熱プレート法の模式図。

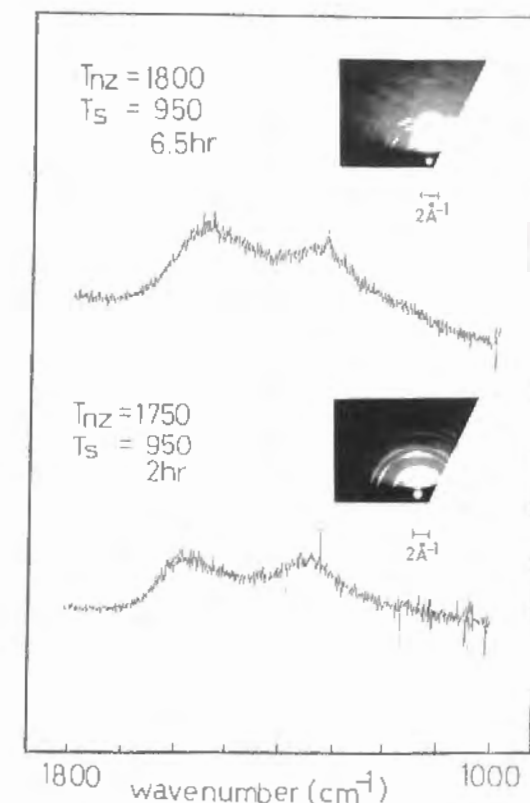


図 3.20 加熱ノズル法によって得られた膜のラマンスペクトルおよびRHEEDパターン。

十分にダイヤモンド合成が可能であることが実証された。

低温でダイヤモンドが合成できた第1の要因は、原料ガスの加熱が十分に行なわれたためであると考えられる。これについては(1)で述べた。第2の理由は、活性化手段と基板の間の距離が小さいことであると考えられる。熱フィラメントCVD法による実験の結果では、フィラメントを基板に近づけるほど成膜速度は大となりかつ非ダイヤモンド質の堆積が抑制され結晶性が向上した(図3.4)。この理由は、既に§3.4.1(2)で論じたように、 $[H]/[CH_3]$ が大であることにある。活性化手段である加熱ノズルやプレートと基板との距離は1-2mmと小さく、 $[H]/[CH_3]$ も前駆体 $[CH_3]$ の値も共に大きい。そのためダイヤモンドの析出はより容易となるものと考えられる。もし活性化手段が基板と離れていれば、成長前駆体は基板に到達する前に消失しH濃度も低下してしまうものと考えられる。

気相状態の理解を深めるため、加熱ノズル法の場合について、気相反応のモデル計算を試みた。ノズル温度は1600℃一定とし、ノズル先端と基板との距離は2mmとした。その他の条件は実際の実験に準じている。計算モデルには§3.3.1の一次元プラグフローモデルを用い、ノズル温度は均一でノズル～基板間ではガス温度が直線的に変化するものと仮定した。図3.21に温度1000℃の基板表面に相当する位置における化学種濃度を、反応長(即ち実効ノズル長)の関数として示す。 CH_3 とHは反応長1cmから増加する。 $[H]$ および $[CH_3]$ はそれぞれ約 5×10^{14} と $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ である。この値は、熱フィラメント法の場合の計算結果 8×10^{14} 、 $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と近い値である(§3.4.

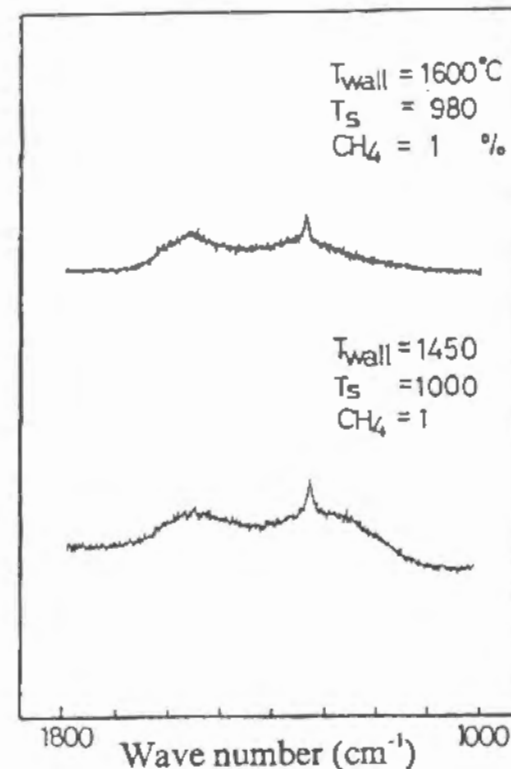


図3.21 加熱プレート法によって得られた膜のラマンスペクトル。

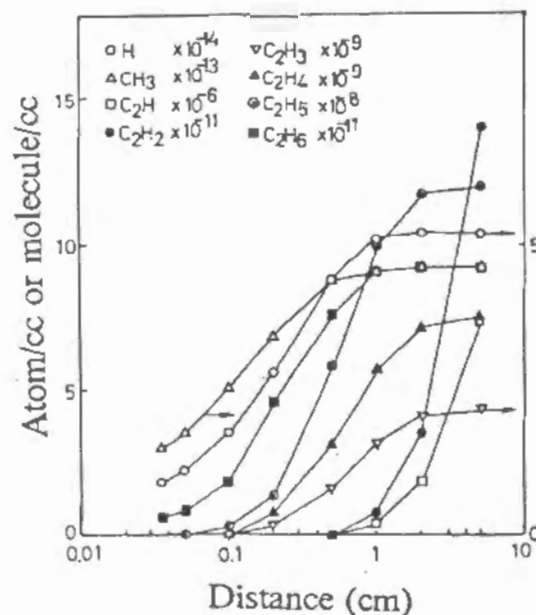


図3.22 反応長即ち実効的ノズル長と基板表面位置における化学種濃度の関係。

1(1)参照)。従って、低温でも反応長を長くすれば熱フィラメントと同様の気相条件を実現できることがモデル計算によって確認できた。

3.6 結言

CVDパラメーターを他のパラメーターに対して独立に制御しうる熱フィラメントCVD法(AHF-CVD法)により、各CVDパラメーターが成長に及ぼす影響について実験的に検討した。また構成がシンプルでモデル化が容易である構成上の特長を活かし、数値シミュレーションを行なった。シミュレーションには、まず従来より広く用いられている一次元プラグフロー計算を試み、さらに熱フィラメントCVD法では始めて二次元反応性流体シミュレーションを行なった。

一次元プラグフロー計算では、気相中化学種の各種CVDパラメーター依存性と実際の成膜結果を対応させ、 CH_4 - H_2 熱フィラメント系では CH_3 が有力な成長種であること、 CH_3 に対する水素原子の濃度比が高い場合に結晶性が向上することを見いだした。

二次元反応性流体シミュレーションでは、原料ガスの大半はフィラメント温度レベルまで加熱されていないこと、フィラメント近傍では粘性のため気体線速度が減少し反応が進むことを確認できた。また、化学種の拡散の有無の影響について計算を行なった結果、フィラメント～基板間の化学種濃度分布は均一になり特に原子状水素は広く分散し、 C_2 -分子の生成を抑制することが明らかとなった。しかし、 $H+CH_4 \rightleftharpoons H_2+CH_3$ の反応は部分平衡状態にあるためH、 H_2 、 CH_3 、 CH_4 間の分配関係は拡散の影響を受けない。つまり、これらの化学種に関する限り、プラグフローモデルは正しいことを確認した。計算結果と既往の気相診断結果を比較し、Hと CH_3 濃度は計算と実測値のよい一致を見た。反応性流体シミュレーションも、 CH_3 濃度と成膜速度の挙動とが対応すること、水素原子の濃度比が高い場合に結晶性が向上することが確認できた。

反応性流体シミュレーションで明らかとなった様に、原料ガスは十分加熱されているとは言えない。そこで、加熱ノズルまたは加熱プレートを用いて原料ガスを効率的に加熱することで通常の熱フィラメント法よりも低い励起温度でダイヤモンドを堆積することを着想し、実際に合成可能であることを実証した。最も低い原料ガス分解温度は1450℃であった。

3.7 文献

- (3.1) S. J. Harris, A. M. Weiner, and T. A. Perry, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1605.
- (3.2) C. -H. Wu, M. A. Tamor, T. J. Potter, and E. W. Kaiser, J. Appl. Phys. 68 (1990) 4825.
- (3.3) W. L. Hsu, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1427.
- (3.4) W. L. Hsu, J. Appl. Phys. 72 (1992) 3120.
- (3.5) S. J. Harris and A. M. Weiner, J. Appl. Phys. 67 (1990) 6520.
- (3.6) T. Kawano and K. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 1429.
- (3.7) 弦地、安田、小宮山、化学工学論文集 16 (1990) 454.
- (3.8) A. Inspector, Y. Lion, T. McKenna, and H. Miyadera, Surf. Coating Technol. 39/40 (1989) 211.

- (3.9) Y. Muranaka, H. Yamashita, K. Sato, and H. Miyadera, J. appl. Phys. **67** (1990) 6247.
- (3.10) F. G. Celli, P. E. Pehrsson, H. -T. Wang, and J. E. Butler, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 2043.
- (3.11) F. G. Celli and J. E. Butler, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 1031.
- (3.12) F. G. Celli and J. E. Butler, J. Appl. Phys. Lett. **73** (1992) 2877.
- (3.13) F. G. Celli, P. E. Pehrsson, H. -T. Wang, H. H. Neslosn, and J. E. Butler, in *Science and Technology of New Diamond*, Proceedings of the 1st International Conference of New Diamond Science and Technology (ICNDST-1), edited by S. Saito, O. Fukunaga, and M. Yoshikawa (KTK Science/Terra, Tokyo, 1990), p. 17.
- (3.14) Y. Matsui, A. Yuuki, M. Schara, and Y. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1718.
- (3.15) M. A. Cappelli and P. H. Paul, J. Appl. Phys. **67** (1990) 2596.
- (3.16) T. Mitomo, T. Ohta, E. Kondoh, and K. Ohisuka, J. Appl. Phys. **70** (1991) 4532.
- (3.17) A. Campargue, M. Chenevier, L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, A. J. Ross, Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 134.
- (3.18) S. J. Harris and L. R. Martin, J. Mater. Res. **5** (1990) 2313.
- (3.19) C. J. Chu, M. P. D'Evelyn, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, J. Appl. Phys. **70** (1991) 1695.
- (3.20) M. P. D'Evelyn, C. J. Chu, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, J. Appl. Phys. **71** (1992) 1528.
- (3.21) S. J. Harris, J. Appl. Phys. **65** (1989) 3044.
- (3.22) M. Frenklach and K. E. Spear, J. Mater. Res. **3** (1988) 133.
- (3.23) M. Frenklach, J. Appl. Phys. **65** (1989) 5142.
- (3.24) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, and B. V. Derjaguin, Prog. Cryst. Growth and Charact. **17** (1988) 79.
- (3.25) T. DebRoy, K. Tankala, W. A. Yarbrough, J. Appl. Phys. **68** (1990) 2424.
- (3.26) W. Piekarczyk, R. Roy, and R. Messier, J. Cryst. Growth **98** (1989) 765.
- (3.27) W. Piekarczyk, R. Messier, R. Roy, and C. Engdahl, J. Cryst. Growth **106** (1990) 279.
- (3.28) W. Piekarczyk and W. A. Warbrough, J. Cryst. Growth **108** (1991) 583.
- (3.29) E. Hymann, K. Tsang, J. Lottati, A. Drbot, B. Lane, R. Post, and H. Sawin, Surf. Coat. Technol. **49** (1991) 387.
- (3.30) M. Surendra, D. B. Graves, and L. S. Plano, J. Appl. Phys. **71** (1992) 5189.
- (3.31) P. Bou, J. C. Boettner, and L. Vandenbulcke, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 1505.
- (3.32) 大竹, 池上, 吉川, ニューダイヤモンド **8** (1992) 9.
- (3.33) D. G. Goodwin, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 277.
- (3.34) J. S. Kim and M. A. Cappelli, J. Appl. Phys. **72** (1992) 5461.
- (3.35) F. G. Celli, D. White, Jr., and A. J. Purdes, Thin Solid Films **212** (1992) 140.
- (3.36) D. K. Smith, E. Seviliano, B. Besen, V. Berkman, and L. Bourget, Diamond and Related Materials **1** (1992) 814.
- (3.37) I. M. Buckley-Golder and A. T. Collins, Diamond and Related Materials **1** (1992) 1083.
- (3.38) E. S. Oran and J. P. Boris, *Numerical Simulation of Reactive-Flow* (Elsevier, NY, 1987).
- (3.39) S. J. Harris and A. M. Weiner, Thin Solid Films **212** (1992) 201.
- (3.40) S. J. Harris and D. N. Belton, Thin Solid Films **212** (1992) 193.
- (3.41) C. Hata, M. Kamo, and Y. Sato, in *Science and Technology of New Diamond*, Proceedings of the 1st International Conference of New Diamond Science and Technology (ICNDST-1), edited by S. Saito, O. Fukunaga, and M. Yoshikawa (KTK Science/Terra, Tokyo, 1990), p. 95.
- (3.42) 三友, 私信 (1991).
- (3.43) W. Tsang, J. Phys. Chem. Ref. Data, **15** (1986) 1087.
- (3.44) W. C. Gardiner, Jr. *Combustion Chemistry* (Springer, New York, 1984).
- (3.45) S. V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow* (McGraw-Hill, NY, 1980).
- (3.46) B. B. Pate, Surf. Sci. **165** (1986) 83.
- (3.47) S. V. Pepper, J. Vac. Sci. Technol. **20** (1982) 643.
- (3.48) *Diamond growth Films*, edited by Universities Carbon Films and Materials Group (UCFMG) (Elsevier, New York, 1989).
- (3.49) S. J. Harris, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2298.
- (3.50) W. A. Yarbrough, K. Tankala, M. Mecray, and T. DebRoy, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 2068.
- (3.51) K.-H. Chen, M.-C. Chuang, C.M. Penney, and W.F. Banholzer, J. Appl. Phys. **71** (1992) 1485.
- (3.52) K. Tankala and T. DebRoy, J. Appl. Phys. **72** (1992) 712.
- (3.53) D. G. Goodwin and G. G. Gavillet, J. Appl. Phys. **68** (1990) 6393.
- (3.54) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L183.
- (3.55) F. Jansen, M.A. Machonkin, and D.E. Kuhman, J. Vac. Sci. Technol. **A8** (1990) 3785.
- (3.56) A. M. Bonnot, Thin Solid Films **185** (1990) 111; M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, J. Cryst. Growth **62** (1983) 642.
- (3.57) W.L. Hsu, D.M. Tung, E.A. Fuchs, K.F. McCarty, A. Joshi, and R. Nimmagadda, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2739.
- (3.58) C.-P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibboston, and J. A. Mucha, J. Appl. Phys. **63** (1988) 1744.
- (3.59) J. T. Glass, B. E. Williams, and R. F. Davis, SPIE Vol. 877 Micro-Optoelectronic Materials (1988) 56.
- (3.60) H. Kawarada, K. S. Mar, and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1032.
- (3.61) S. Nakao, M. Noda, H. Kusakabe, H. Shimizu, and S. Maruno, J. Appl. Phys. **29** (1990) 1511.
- (3.62) K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, and N. Hoshino, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 437.
- (3.63) R. Furukawa, H. Uyama, and O. Matsumoto, IEEE Trans. Plasma Sci. **18** (1990) 930.
- (3.64) N. Ohtake and M. Yoshikawa, J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 717.
- (3.65) 広瀬、三泉、New Diamond, **4** (1988) 34.
- (3.66) Y. Hirose and S. Amanuma, J. Appl. Phys. **68** (1990) 6401.
- (3.67) R.S. Yalamanchi and K.S. Harshavardhan, J. Appl. Phys. **68** (1990) 5941.
- (3.68) M.A. Cappelli and P.H. Paul, J. Appl. Phys. **67** (1990) 2569.
- (3.69) L.M. Hanssen, W.A. Carrington, J.E. Butler, and K.A. Snail, Mater. Lett. **7** (1988) 289.
- (3.70) W. Zhu, A. R. Badzian, and R. Messier, J. Mater. Res. **4** (1989) 659.
- (3.71) J. C. Angus, H. A. Will, and W. S. Stanko, J. Appl. Phys. **39** (1968) 2915.
- (3.72) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, and B. V. Derjaguin, J. Cryst. Growth. **52** (1981) 219.

4 表面反応速度論^{*1}

CVD法によるダイヤモンド成長の表面反応の速度論を実験的に検討した。成長速度の温度依存性から、表面反応が律速段階でありその活性化エネルギーが900℃以下で約23kcal/molであることを見いだした。成長速度 (GR) のCVDパラメータ依存性と、HならびにCH₃濃度の計算値から、成長速度の速度式を算出した。

$$GR = kX_H^0X_{CH_3}^1$$

ここで、 k , X_i はそれぞれ反応速度定数と、化学種 i のモル比である。非ダイヤモンド成分が増大した場合に見掛けの活性化エネルギー値が減少することを、気相中水素原子の作用から論じた。高い圧力下 (300 Torr) 堆積では活性化エネルギーの値が劇的に減少した。

4. 1 緒言

ダイヤモンドは炭素化合物と水素の混合ガスから気相合成することが可能である。合成雰囲気ではダイヤモンドは熱力学的な不安定相として存在する筈であり、合成の際の表面反応機構は、気相反応機構と並ぶ主要な研究課題であるといえる。

表面反応を直接診断することは実験的に困難であるため、これまで主に計算機を用いた表面反応機構の検討が試みられてきた。例えば、Tsudaら^(4.1)とHuangら^(4.2)はダイヤモンドのクラスターモデルと気相中の炭化水素ラジカルとの反応を量子化学的に検討を行っている。一方Harrisらは^(4.3)は古典的な炭化水素の素反応モデルを拡張し、ダイヤモンドクラスター上の表面反応を検討した。しかしながら、このようなクラスターモデルでは計算しうるサイズが有限で実在の結晶構造が十分反映されているとはいえず、また動力学的な反応過程も考慮されていない。

成膜特性を実験的に検討することは、間接的な手段とはいえ表面反応を直接観測する手段がない以上、成長メカニズムを検討する上で最も有効であるといえる。成膜速度の温度依存性から求めた活性化エネルギーの値には、反応種、反応過程、輸送過程等が反映されており、これを求めることは特に有効である。

前章までで述べた様に、AHF-CVD法は基板温度を他のCVDパラメータとは独立にかつ広範囲に制御しうる特長を有しており、成長の温度依存性を検討する上で有用である。本章では原料ガス種・濃度、圧力、フィラメント温度を各々変化させて成長の活性化エネルギーの値を決定する。また、第3章で論じた気相反応シミュレーション結果を導入して、表面反応の速度式を構築する。表面反応過程についても考察を行なう。

4. 2 実験

実験装置の詳細については第2章で述べた。

実験条件は以下の通りである：フィラメント温度(T_f)、1950 および 2050℃；基板温度(T_{sub})、620-1100℃；フィラメント～基板間距離(L_{fs})、1-10 mm；圧力(P)、30 およ

び 300 Torr；原料炭化水素化合物、メタン (CH₄)、アセチレン (C₂H₂)、エチレン (C₂H₄)、およびメタノール (CH₃OH)。実験時はある一つのパラメータのみを変化させ、他のパラメータは「標準」条件、即ち $T_f = 2050$ °C, $T_{sub} = 920$ °C, $L_{fs} = 6$ mm, $P = 30$ Torr, 全ガス流量 600 sccm, メタン濃度 1.0 % に固定した。基板には、代表粒径10μmのダイヤモンド砥粒で傷つけ処理を行なったシリコンウェハを用いた。その他の詳細については § 3. 2. 1 で述べた。

堆積した膜の膜厚は走査型二次電子顕微鏡 (scanning electron microscopy; SEM) によって決定した。また、結晶性の評価をラマン分光分析により行なった。

4. 3 結果

図4.1-4.4に種々の条件下における成膜速度 (GR) のアレニウスプロットを示す。これらのグラフに共通する特徴は、低温側で対数成長速度 ($\ln GR$) と絶対基板温度の逆数 ($1/T$) との間に傾きが負の直線関係が成立することである。一方高温側ではGRの温度依存性は正に転じ、その間にGRの極大がある。負の直線関係が成立する最高の温度を T_{neg} 、正の温度依存性が現われる最も低い温度を T_{pos} 、成膜速度の極大となる温度を T_{max} とすると、常に

$$T_{pos} \geq T_{max} \geq T_{neg} \quad (4.1)$$

の関係が満足される (図4.5)。

図4.1はGRの L_{fs} 依存性である。成長速度は L_{fs} が小さくなると増大し、この傾向は全温度範囲で成立した。 T_{neg} は約900℃であった。 L_{fs} が減少すると最大GR温度 T_{max} が高温側に移行し、プラトーが生じた。図中の破線NDはラマンスペクトルでダイヤモンドのピークが確認された最高の温度を示している。即ち、 L_{fs} が小さくなると、ダイヤモンドは高温

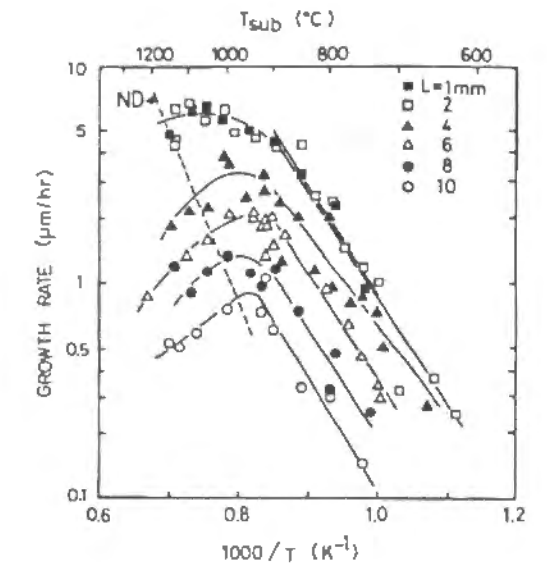


図4.1 CH₄-H₂原料ガスを用いて堆積したダイヤモンドの成長速度のアレニウスプロット。破線NDはダイヤモンドの析出上限温度を示す。

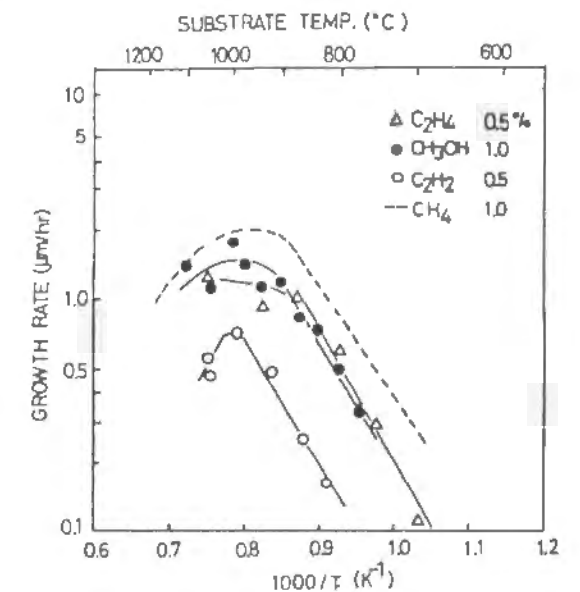


図4.2 C₂H₂-H₂, C₂H₄-H₂, CH₃OH-H₂各原料ガスを用いて堆積したダイヤモンドの成長速度のアレニウスプロット。ガス中炭素モル比は全て1.0%。参考にCH₄-H₂系の曲線も書き入れた。

*1 主としてJournal of Applied Physics, 73 (1993) 3041の内容に基づく。

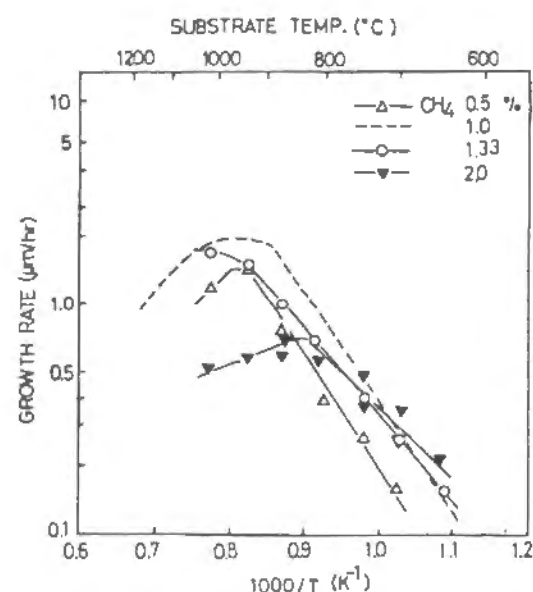


図4.3 CH₄濃度を変えた場合のダイヤモンドの成長速度のアレニウスプロット。参考に1%CH₄-H₂の場合の曲線も書き入れた。

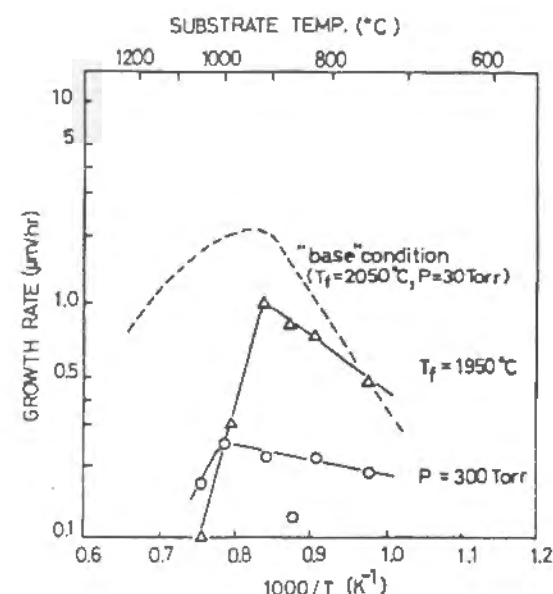


図4.4 CH₄-H₂系で、 $T_f = 1950^\circ\text{C}$ 、 $P = 300\text{ Torr}$ とした場合の成長速度のアレニウスプロット。比較のため「標準」条件の場合の曲線も書き入れた。

(> 1150°C)でも析出しうる。

原料ガスを変えた場合の成長速度の温度依存性を図4.2に示す。 T_{neg} は原料ガス種にかかわらず約900°C一定であった。 $L_{fs} = 6\text{ mm}$ の場合、成長速度はCH₄ > C₂H₄ ~ CH₃OH > C₂H₂の順で減少した。

CH₄濃度を変えた場合には、アレニウスプロットは多少異なった様相を呈した(図4.3)。CH₄濃度0.5-1.0%の場合、 T_{neg} はやはり約900°Cで、 T_{max} と T_{pos} は950-1000°Cの範囲にあった。負の直線関係が成立する $T_{sub} < T_{neg}$ における直線の傾きは、図4.1や4.2の場合と変わらない。しかし、CH₄濃度1%以上では、 T_{neg} 、 T_{max} 、 T_{pos} の値はどれもCH₄濃度の増加と共に減少した。つまり、成長速度プロファイルの山が高温側にシフトしたまた、 $T_{sub} < T_{neg}$ における直線の傾きも減少した。この傾向は特にCH₄濃度2%で明瞭である。

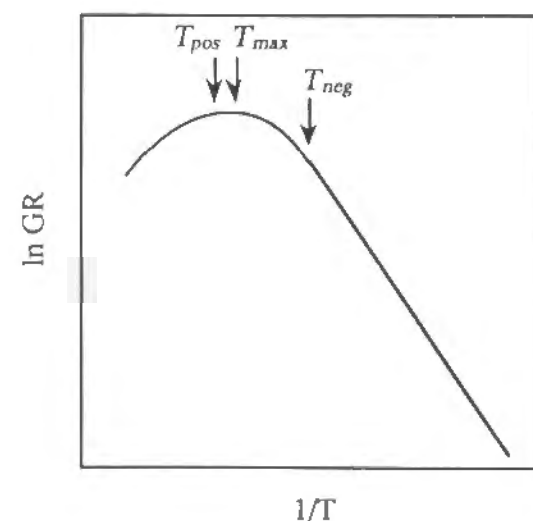


図4.5 アレニウスプロットの模式図。

その他のCVDパラメーター(T_f および P)も成長速度の温度依存性に大きく影響した。図4.4に示すアレニウスプロットのプロファイルは標準条件のものとは大きく異なっている。 T_f を標準条件より100°C低下させ1950°Cとした場合、低温側($T_{sub} < T_{neg}$)の負の勾配は標準条件よりも小さくなり、高温側($T_{sub} > T_{pos}$)の正の勾配は逆に大きくなった。 $P = 300\text{ Torr}$ では成長速度は非常に低下し、傾きも小さくなった。

$T_{sub} < T_{neg}$ では、成長速度GRは次のアレニウスの関係で表される。

$$GR = A \exp(-E_a/RT) \quad (4.2)$$

ここで A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は基板の絶対温度である。表4.1に活性化エネルギーと膜の結晶性の値をまとめた。活性化エネルギーの値は

表4.1 ダイヤモンド成長の活性化エネルギーおよび膜の結晶性の値

成膜条件		E_a (kcal/mol)	I_{1550}/I_{1333}
CH ₄ 濃度 (%)	0.5	22.1	0.10
	1.0	22.5	0.27
	1.33	17.3	0.56
	2.0	14.8	a
フィラメント温度, T_f (°C)	1950	10.8	1.80
	2050	22.5	0.27
圧力, P (Torr)	30	22.5	0.27
	300	2.6	0.31
フィラメント～基板間			
距離, L_{fs} (mm)	1	23.3	0.10
	2	23.7	0.35
	4	19.2	0.76
	6	22.4	0.27
	8	23.0	0.33
原料炭化水素	10	23.6	0.49
	CH ₄	22.5	0.27
	C ₂ H ₂	24.7	0.06
	C ₂ H ₄	23.5	0.53
	CH ₃ OH	24.3	0.24

a. ダイヤモンドのラマンピークが得られなかった。

アレニウスプロットの勾配から求めた。結晶性の評価指標には、第3章と同様に非ダイヤモンドのピーク強度 (1550 cm^{-1}) をダイヤモンドのラマンピーク強度 (1333 cm^{-1}) で除した値 (I_{1550}/I_{1333}) を用いた。 $I_{1550}/I_{1333} < 0.5$ の場合、即ち結晶性が良好の場合には、 CH_4 濃度、 T_f 、 L_{fs} に依存せず、 E_a の値は約 23 kcal/mol 一定であった。しかしながら、非ダイヤモンド質炭素の含有量の増加とともに、 E_a の値は低下した。図4.6に I_{1550}/I_{1333} と E_a との関係を示すが、本図からもこのことは明らかである。 $P = 300\text{ Torr}$ の場合には、 I_{1550}/I_{1333} の値が0.27と小さいにもかかわらず、非常に低い E_a 値を示した。

4. 4 考察

4. 4. 1 ダイヤモンド成長反応の律速段階

$T_{sub} < T_{neg}$ においては成長条件を種々変化させても、結晶性が良好に保たれる限り、 E_a の値はほぼ一定であった。このことは、表面反応がダイヤモンド成長の律速段階であることを示している。得られた E_a の値は約 23 kcal/mol であった。非ダイヤモンド質が含まれる場合には E_a は低下したことから、この値はダイヤモンド生成反応の正味の活性化エネルギーであるといえる。 E_a の値が原料ガス種に依存せず一定であることは、原料ガス種を変えてもダイヤモンドの成長反応は不変であることを示していると考えられる。成長の表面反応に参与する活性な化学種は原子状水素 H と炭化水素ラジカルであると思われる。第3章で明らかとしたように、各種炭化水素ラジカルのなかでもメチルラジカル (CH_3) は最も有力な成長前駆体である(4.4)(4.6)-(4.9)。では、 H と CH_3 はどのように成長の律速段階に参与しているのだろうか。

第3章で、AHF-CVD法の気相反応数値シミ

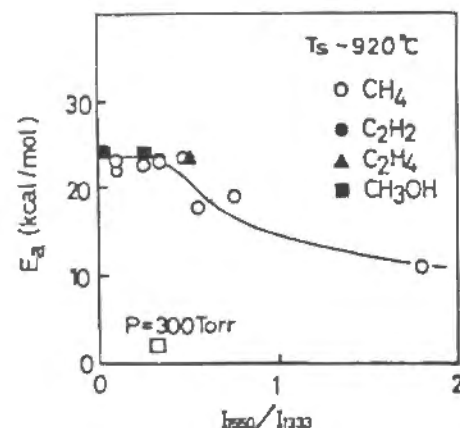


図4.6 ダイヤモンドの成長の活性化エネルギーと非ダイヤモンド/ダイヤモンドラマンピーク比で定義した結晶性の関係。

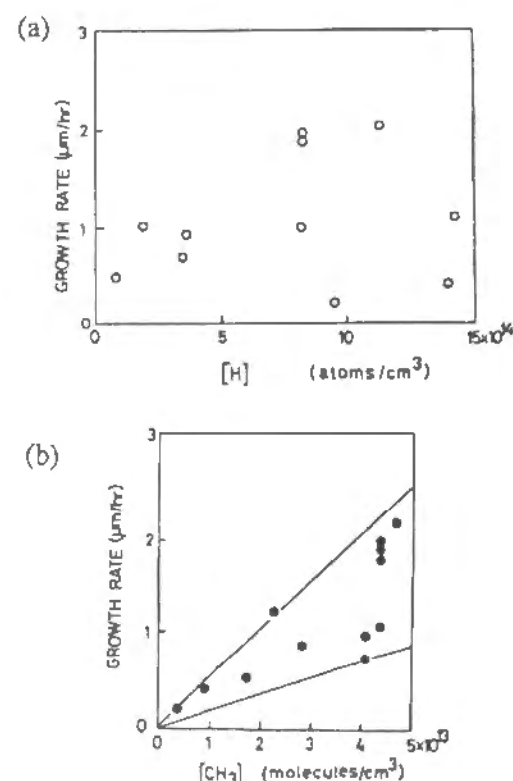


図4.7 成長速度と(a) H および (b) CH_3 濃度の計算値の関係。

ュレーションを行ない、各種CVD条件下における H と CH_3 の濃度 ($[\text{H}]$ および $[\text{CH}_3]$) を求めた。結晶性が良好で $I_{1550}/I_{1333} < 1$ の膜が得られた場合について、一次元プラグフローモデルで求めた $[\text{H}]$ 、 $[\text{CH}_3]$ の値と、成長速度 GR との関係を整理して図4.7に示す。 GR が $[\text{CH}_3]$ に比例していることが明らかである。即ち、ダイヤモンドの成長速度は CH_3 濃度に関して1次の反応である。一方、 GR は $[\text{H}]$ には依存していない。即ち、ダイヤモンド成長反応は H 濃度に関して0次反応である。従って GR に関する次の速度式が得られる。

$$\text{GR} = k X_{\text{H}}^0 X_{\text{CH}_3}^1 \quad (4.3)$$

ここで k は成長の総括反応の速度定数、 X_i は化学種 i のモル比である。 H は最も豊富に存在するラジカルであり、表面の未結合サイトに強く吸着する。また、 CH_3 濃度に対する H 濃度の比 $[\text{H}]/[\text{CH}_3]$ が大きくないとダイヤモンドは成長しない (§ 3. 4. 1)。従って、ダイヤモンド表面はほとんど H に覆われているものと考えられる。

成長の律速段階を、ダングリングボンドを終端し表面を覆っている H 表面と気相中の H との反応であるとする意見が多い(4.3)(4.5)(4.10)。本研究の結果は、 GR が H 濃度の影響を受けないことを示しており、この説を受け入れることができない。水素ラジカルは、 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 結合から容易に H を引き抜くことができ、その反応の E_a は一般に小さい。例えば、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 と H との反応の場合の E_a はそれぞれ約 12 、 9.5 、 8.5 kcal/mol である(4.11)。完全に平坦なダイヤモンド水素終端表面の C-H 結合エネルギーはこれらの分子の値 ($90\text{-}100\text{ kcal/mol}$) に比べれば更に小さいと推定され、概ね 75 kcal/mol 程度と考えられる(4.12)。結合エネルギーが小さくなると、 E_a の値もまた小さくなるのが普通である。つまり、水素終端した「完全」表面からの単純な水素引き抜き反応の E_a は小さく、概ね $5\text{-}10\text{ kcal/mol}$ (4.13)と考えるのが妥当であり、この反応が律速とは考えにくい。

ここでは、いくつかの表面反応モデルを取り上げその妥当性を検討したい。最も単純な CH_3 と H との2分子反応として、形式的に次の2種の反応式と対応する速度式を考えた。

Eley-Rideal (ER) 型反応



$$\text{GR} = k_4 \theta_{\text{CH}_3} X_{\text{H}} \quad (4.4b)$$

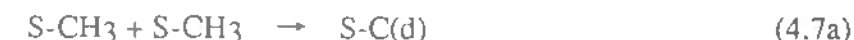


$$\text{GR} = k_5 \theta_{\text{H}} X_{\text{CH}_3} \quad (4.5b)$$

Langumire-Hinshelwood (LH) 型反応



$$\text{GR} = k_6 \theta_{\text{CH}_3} \theta_{\text{H}} \quad (4.6b)$$



$$\text{GR} = k_7 \theta_{\text{CH}_3}^2 \quad (4.7b)$$

S- は表面サイト、 k_j は式(4.j)の反応速度定数、 θ_i は化学種 i の表面被覆率、 C(d) はダイ

ヤモンド炭素を示す。なお、これらの成長モデルでは成長前駆体を限定している訳ではない。反応(4.4a)-(4.7a)では便宜的にCH₃基を導入したが、他の吸着種や中間体で置き換えることもできる。

θ_i の挙動を理解するため、空のサイトS-*へHとCH₃が競合吸着する過程を考える。反応として次の3式を取り上げる。



逆反応過程は無視した。Hラジカルの吸着エネルギーはCH₃のそれに比べて大きい。従って、 $k_8 \gg k_9 \gg k_{10}$ である。また、 $[H] \gg [CH_3]$ である。これらの条件に基づき反応(4.8)-(4.10)の反応速度式の定常解として次の関係式が得られる。

$$\theta_H \sim 1 \quad (4.11)$$

$$\theta_{CH_3} \propto X_{CH_3} \quad (4.12)$$

これを(4.4b)-(4.7b)に代入すると、次式が得られる。

ER型反応

$$GR = k_4 \theta_{CH_3} X_H \propto k_4 X_{CH_3} X_H \quad (4.4c)$$

$$GR = k_5 \theta_H X_{CH_3} \propto k_5 X_{CH_3} \quad (4.5c)$$

LH型反応

$$GR = k_6 \theta_{CH_3} \theta_H \propto k_6 X_{CH_3} \quad (4.6c)$$

$$GR = k_7 \theta_{CH_3} \theta_{CH_3} \propto k_7 X_{CH_3}^2 \quad (4.7c)$$

これらの式は成長速度式を気相中化学種濃度の関数として表現した形である。吸着したCH₃基間のLH型反応(4.7a)は X_{CH_3} に関して2次の反応であり、式(4.3)と一致しない。さて、 θ_{CH_3} は X_{CH_3} に対しては正比例する一方(式(4.12))、 X_H に対しては反比例的な性質を有している。そのため、 X_{CH_3} と X_H に関してそれぞれ1次と0次の性質を有するのは反応(4.4a)および(4.5a)となる。反応式(4.5a)は気相中のCH₃が表面に取り込まれる過程であるが、CH₃は空の吸着サイトに取り込まれる方が自然であるように思える。CH₃が吸着するサイトは気相中に豊富に存在するHによる表面Hの引き抜き反応によって生ずると考えられ、ダイヤモンドの成長に必須の反応とは言えない。従って、反応(4.4a)が成長の律速過程であると結論できる。

ここでは、表面に吸着したCH₃から直ちにダイヤモンドが成長するような取扱いを行ったが、各反応式中のCH₃を他の前駆体や中間体で置き換えて考えることもできる。反応式(4.4a)でいえば、吸着したCH₃から(他の吸着種や気相種と反応して)生じた中間体が気相中の水素ラジカルと反応しダイヤモンド骨格を形成してゆく反応に律速過程が含まれると推定される。もし、Hによる中間体からのH引き抜き反応が律速であるとするなら、ダイヤモンド成長の E_a が大きい事から考えて、引き抜かれるHはsp³炭素-H結合よりも強く炭素原子と結合している筈である。たとえばC_{sp2}-H結合の様に、高いエネルギー状態の結合を持つ炭素とHとの結合がそれにあたる。このような強いC-H結合は、成

長の遷移過程に現れると思われる(図4.8)。

4. 4. 2 活性化エネルギー

(1) 結晶性の影響

E_a の値は L_{fs} や原料ガス種に依存せず約23 kcal/mol一定であった。しかし、フィラメント温度 T_f を2050℃から1950℃に低下させた場合、 E_a は23 kcal/molから11 kcal/molに低下した。CH₄濃度が1%より大きい場合には15-17 kcal/molに低下した。既に図4.6で見たように、 E_a 値の低下は結晶性が悪い場合、つまり膜中の非ダイヤモンド質が多い場合に起こった。

第3章で、気相中のH濃度が結晶性に及ぼす影響について検討し、膜中の非ダイヤモンド質は[H]が高い場合に減少し、より高温でもダイヤモンドが析出するようになることを見いだした。図4.9に[H]の計算値の T_f 、CH₄濃度依存性を示す。この図は一次元プラグフローモデルにより得られた結果を再整理したものである。[H]は T_f と共に増加し、CH₄濃度が増加すると減少することが判る。従って、 E_a 値の低下は[H]濃度の低下に起因するものと推察できる。

CVDダイヤモンドの成長過程では、ダイヤモンドの成長とグラファイトの成長とが競合していると考えられている(4.14)(4.15)。即ち、ダイヤモンドの成長の他に、表面吸着種からのグラファイトの生成、ダイヤモンドのグラファイトの転化、グラファイトのエッチング等の諸反応が同時に進行しているものと考えられる。これらの反応は正の温度依存性を有している(4.16)(4.17)。従って、気相中のHが減少すると非ダイヤモンド質炭素のエッチング速度が低下するとともに成長表面が不安定化しダイヤモンドが非ダイヤモンドに転化すると考えられる¹⁾。結局、膜質が低い場合成長速度の温度依存性は小さくなり、 E_a 値はより高純度の膜に比べて低下してしまうことになる。このように、 E_a を議論する場合には膜質にも注意を払う必要がある。例えば実験的に小さい E_a が得られたような場合には膜質が低下していないか検討するべきであることが明らかとなった。

¹⁾ 特別な場合には、良質な(100)結晶が得られる(第5章参照)。

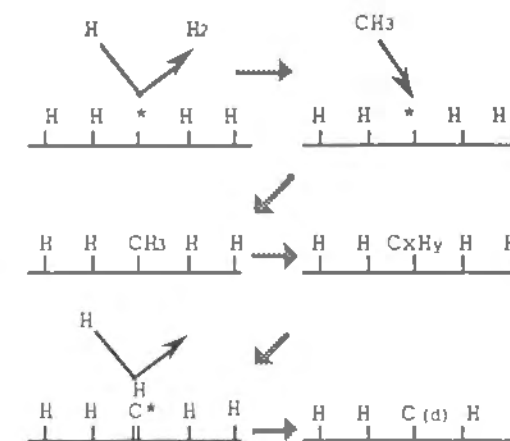


図4.8 表面反応モデルの模式図。

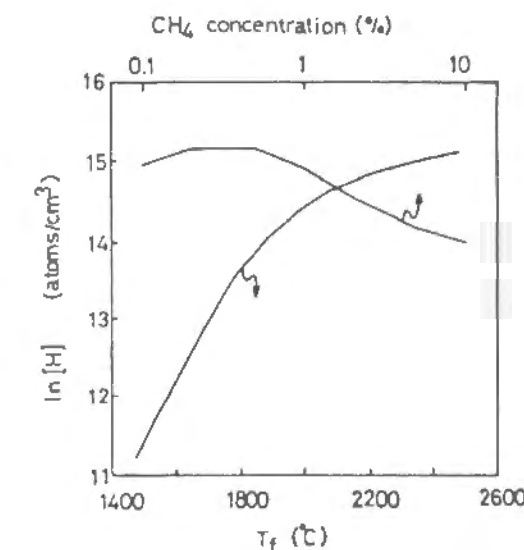


図4.9 フィラメント温度およびメタン濃度が気相中H濃度(計算値)に及ぼす影響。

(2) E_a に及ぼす原料ガス種の影響

実験には原料ガスとして、sp³炭素を有する炭化水素であるCH₄とCH₃OH、sp²炭素を有するC₂H₄、sp結合炭素を有するC₂H₂を用いた。ところが、 E_a は原料ガス種によらず一定であった(表4.1参照)。このことは表面反応が原料炭化水素中の炭素の結合状態に依存していないことを意味している。原料ガスが異なれば、異なった成長前駆体が生じていても不思議はない。 E_a は原料ガス種によらず一定である理由としては、原料ガスが異なっても成長前駆体は変わらないのか、成長前駆体が異なっても成長の律速段階はその影響を受けないのか、あるいはその両者であると考えられる。

成長速度は、CH₄>C₂H₄~CH₃OH>C₂H₂の順に減少した(図4.2)。この順序はCH₃の生成のしやすさと一致している。従って、成長前駆体はCH₃であり原料ガス種が変わっても成長のメカニズムは変わらないと考えるのが自然であろう。

(3) 高圧下での堆積

熱フィラメント法におけるダイヤモンドの成長は通常数十Torr程度の圧力下で行なわれる。P=300 Torrの高い圧力で堆積した場合、膜の結晶性は $I_{1550}/I_{1333}=0.31$ と良好であったにもかかわらず、 E_a の値は数 kcal/molまで低下した。即ち、律速段階が明らかに変化した。気体分子運動論が与える拡散係数の温度依存性とほぼ一致している¹⁾。つまり、本研究の条件では成長の律速段階は化学種の気相中拡散にあると思われる。AHFCVD法では、ガスの線速度を大きくすることで、反応系に及ぼすガス流れの影響を小さく抑えるよう工夫されている。しかし、実験条件によってはこの様に輸送系が反応に影響することもある。従って、 E_a の値を求める際には、化学種の輸送過程が成長の律速に寄与していないかについても充分注意を払う必要がある。

4・4・3 成長速度の温度依存性

前節で、成長反応を特長付ける温度として T_{neg} と T_{pos} があることを指摘した。負の直線関係が成立する最高の温度が T_{neg} 、正の温度依存性が現われる最も低い温度が T_{pos} である。この節では、成長速度GRの温度依存性を論ずる。

(1) $T_{sub} \leq T_{neg}$

GRは表面反応に律速される。 T_{neg} は900℃以下であり、これ以上の温度では成長速度が温度に依存せず一定となるかまたは温度とともに低下してしまう。この傾向は成長条件には依存しない(図4.1, 4.2)。一般のCVD反応では、律速段階の変わる温度が成長種濃度に依存することが知られている。ここにダイヤモンド成長反応の特殊さが現れているように思われる。

(2) $T_{neg} \leq T_{sub} \leq T_{pos}$

この温度領域では成長速度のプラトーが生ずる。特に L_{fs} が1-2 mmと小さい場合に明瞭である(図4.1)。反応の律速段階が表面反応から前駆体の輸送過程に移行したことを示している。

¹⁾ 気体の拡散定数は絶対温度の1.5乗に比例する。例えば、750~900℃における拡散定数の温度依存性から求めた活性化エネルギーの値は、3.26kcal/molである

(3) $T_{sub} \geq T_{pos}$

この温度領域では、成長速度は負の温度依存性を有しておりダイヤモンドのラマンピークを観測することもできなかった。非ダイヤモンドの成長速度やダイヤモンドが非ダイヤモンドに転化する速度が大であり、非ダイヤモンドがエッチングされる速度がダイヤモンドの生成速度よりも大であったと考えられる。

この温度領域における挙動は、表面のCH₃基(もしくはCH₃を出発物質とする中間体)同志が反応してグラファイトを生成するLH型の反応によっても説明可能である。グラファイトはHによって容易にエッチされるので、LH型のグラファイト生成過程が支配的であればGRは低下する。CH₄濃度が増加しCH₃濃度が増加すると、GRは極大を経た後低下する(§ 3. 2. 2)。この挙動はLH型のグラファイト生成とそれに続くエッチングによって説明可能である。

4. 5 結言

CVDダイヤモンドの成長速度の温度依存性を、基板温度の独立制御が可能なAHF-CVD法を用いて実験的に検討した。基板温度約900℃以下では成長は表面反応律速となりその活性化エネルギーは約23 kcal/molであった。この値はフィラメント~基板間距離や原料ガスの種類によらず不変であった。活性化エネルギーの値は、膜の結晶性が低下すると共に減少した。これは、CH₄濃度が高い場合やフィラメント温度が低い場合に生じた。

実験結果と気相反応の数値シミュレーション結果に基づき、表面反応メカニズムを検討した。成長速度は、Hに関して0次、CH₃に関して1次反応であった。結晶性が低下した場合の E_a の減少を非ダイヤモンド質の生成とエッチングの機構に基づいて論じた。 E_a は圧力300 Torrの堆積時に著しく減少したが、これは成長の律速段階が前駆体の拡散過程であるためと考えられる。

4. 6 文献

- (4. 1) N. Tsuda, M. Nakajima, and S. Oikawa, J. Am. Chem. Soc., **108** (1986) 5780.
- (4. 2) D. Huang, M. Frenklach, and M. Maroncelli, J. Phys. Chem. **92** (1988) 6379.
- (4. 3) S. J. Harris, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2298; S. J. Harris, D. N. Belton, and R. J. Blint, J. Appl. Phys. **70** (1991) 2645.
- (4. 4) S. J. Harris, A. M. Weiner, and T. A. Perry, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1605.
- (4. 5) M. Frenklach and K. E. Spear, J. Mater. Res. **3** (1988) 133.
- (4. 6) S. J. Harris and A. M. Weiner, J. Appl. Phys. **67** (1990) 6520.
- (4. 7) S. J. Harris and L. R. Martin, J. Mater. Res. **5** (1990) 2313.
- (4. 8) C. J. Chu, M. P. D'Evelyn, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, J. Appl. Phys. **70** (1991) 1695.
- (4. 9) M. P. D'Evelyn, C. J. Chu, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, J. Appl. Phys. **71** (1992) 1528.
- (4.10) K. E. Spear, M. Frenklach, A. Badzian, T. Badzian, and R. Messier, Ceram. Eng. Sci. Proc. **9** (1988) 1095.
- (4.11) *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed., edited by R. C. Weast (CRC, Boca Raton, FL, 1983).

- (4.13) M. Page and D. W. Brenner, in *New Diamond Science and Technology, Proceedings of ICNDST-2*, edited by R. Messier (Material Research Society, Pittsburgh, PA, 1991), p. 45.
- (4.14) A. R. Badzian and R. C. DeVries, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 385.
- (4.15) B. V. Spitsyn and L. L. Bouilov, in *Proceedings of the First International Symposium on Diamond and Diamond-like Films*, edited by J. P. Dismukes (Electrochem. Soc., NY, 1989), p. 3.
- (4.16) R. K. Gould, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 1825.
- (4.17) P. G. Lurie and J. M. Wilson, *Surf. Sci.* **65** (1977) 453.

5 結晶成長ならびに表面結晶構造^{*1}

成長表面における反応と表面の結晶構造とは密接に関係していると考えらる。そこでまず多結晶膜の表面モロフォジと気相化学種の対応をはかり、[H]/[CH₃]と[CH₃]が共に低い場合に(100)の優先成長が起こることを明らかとした。この理由として気相中のH原子が不足する結果(100)が再構成して表面が安定化するモデルを提案した。この際、(111)< $\bar{1}\bar{1}2$ >ステップも安定化するため(111)面は荒れる。また通常の(111)ファセットは[H]/[CH₃]が大な場合に生ずる。次に多結晶膜成長で得られた知見に基づき、下地の結晶方位を制御したホモエピタキシャル成長を試みた。従来、(111)面は荒れた面を呈することが知られていたが、圧力100-500 Torrという通常が多結晶膜の成膜条件よりも高い圧力で堆積を行なうとRHEEDでストリークが得られるほど平滑な(111)エピタキシャル膜が得られることが明らかとなった。(100)膜の場合も類似の高い圧力条件で良質なエピタキシャル膜が得られた。これらの窓条件においてエピタキシャル成長が起こるメカニズムを気相中のH原子の不足やC₂H_x (x=1-2) 種濃度の観点から議論した。窓条件下で堆積した(111)表面のRHEED像には分裂した1/2次の反射がみられた。これは表面が2倍の再構成をしていることを示唆する。また、各2倍構造はさら< $\bar{1}12$ >方向に逆位相で長周期配列をしていることも明らかとなった。

5. 1 緒言

ダイヤモンド成長表面における反応と表面の結晶構造とは密接に関係していると考えられる。結晶構造は結晶外形に反映される。従って、成膜と結晶形との関係の把握は成長機構の理解のために有用である。これまでに、成長条件と結晶の自形との対応に関しては多くの研究がある(5.1)-(5.3)。成長過程を理解するためには、厳密に設定された条件下における成長と気相条件とを対応させることが有用である。この目的のためには各CVDパラメーターの独立制御が可能なAHF-CVDが最適である。第3章では各種CVD条件下における気相中の化学種の組成に関して検討した。

成長の自形からミクロ的な構造を検討する結晶学的方法と並び、ホモエピタキシャル成長もまた結晶成長を研究する上で有用である。ホモエピタキシャル成長では下地の結晶方位が制御されており、面方位と成長様式との対応が子細に検討できる。また、エピタキシャル成長技術は実用的にも有益である。ダイヤモンドはIV族半導体であり、高い熱伝導率、広いバンドギャップ (5.5 eV)、高いキャリア移動度 (正孔で1600 cm²/Vs、電子で2200 cm²/Vs)、光学的透明性、耐化学性、耐放射線性などの優れた性質を有している(5.4)。これらの特長を活かし、高電力デバイス、高温デバイス、青色～紫外短波長発光デバイス、耐放射線デバイス等への応用が考えられている。CVD法による合成は、大面積成膜が可能、ドーピング制御性が良い、1000℃以下の低温で合成が可能で比較的設備も簡単である、など半導体用途には適している。これら半導体デバイスへの応用にはエピタキシャル成長で得られたより欠陥の少ない結晶が必要となる。

^{*1} 主として、以下の3論文の内容に基づく。E. Kondoh, K. Tanaka and T. Ohta, *Journal of Applied Physics*, **74** (1993) 2030; E. Kondoh, K. Tanaka and T. Ohta, *Japanese Journal of Applied Physics*, **32** (1993) L947; E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo and K. Ohtsuka, *Diamond and Related Materials*, **3** (1994) 270.

これまでもCVDダイヤモンドのホモエピタキシャル成長については、(100), (110), (111)各面方位でそれぞれ多くの研究がある(5.5)-(5.14)。これらの研究を通じて、(100)エピタキシャル面は平滑で、ヒロックや筋状の成長模様が生ずることの少ない一方、(110)面や(111)面は(100)面よりも荒れた面を呈することが明らかとなった(5.8)-(5.14)。特に、エピタキシャル(111)面は内部応力等の原因によってクラックが入りやすいことも指摘されている(5.5)-(5.7)(5.11)-(5.14)。(110)面や(111)面のエピタキシャル成長が困難であることは、ダイヤモンドのデバイス応用の一つの障害となっている。

孤立した結晶粒においても、(100)面は(111)面に比べて平滑となることが知られている(5.10)(5.15)-(5.19)。(100)面の安定化作用には特別な成長種が関与する可能性があり、とすれば特別な条件下で(100)面の優先成長が起こることが期待される。

Shiomiらは、マイクロ波プラズマCVD (microwave plasma CVD; MWPCVD) 法により良質な(100)ホモエピタキシャル膜を堆積し、初めてMES-FET (metal-semiconductor field-effect transistors) の試作を行なった(5.9)(5.20)。この研究の最も驚くべき点は、(100)エピタキシャル成長がCH₄濃度6%という通常のダイヤモンド成長条件よりも高い条件で行なわれたことである。良質な結晶が得られるCH₄濃度は通常1%以下であるが、この研究よりも以前からMWPCVD法では、高いCH₄濃度で(100)面の優先的に配向した多結晶膜が堆積することが知られていた(5.3)(5.21)-(5.23)。例えば、SatoらはCH₄濃度4%で(100)配向した多結晶膜を得ている(5.23)。膜から分離した単独の柱状晶はほとんど結晶欠陥を含んでいなかったことが報告されている(5.23)。Badzianらも同様に、CH₄濃度5%で(100)優先成長が起こったことを報告している(5.21)。このような特別な条件は、ダイヤモンドが堆積しない条件範囲内に開いた「窓」のような条件であるということができ、以下この特異条件を「窓条件」と呼ぶことにする^{*1}。窓条件下では、良質な(100)結晶が得られるような特別な気相環境が形成されているものと考えられる。結晶面や表面構造によって、最適な成長条件が異なるのであれば、これを明らかとして良質なエピタキシャル結晶を育成しうる可能性があり、ダイヤモンド結晶の実用化上有用である。しかし、現在までに(100)面以外の窓条件については報告がない。また、MWPCVD以外の窓条件を統一的に検討した報告もない。

さて、冒頭において表面構造が成長様式を理解する上で重要であることを指摘した。ダイヤモンド表面構造の研究はIV族元素の表面科学の一分野としてこれまでに多く行なわれてきた(5.24)-(5.47)。(100)-2x1再構成表面が安定相であること理論的に予測され(5.41)-(5.44)、低速電子線回折 (low-energy electron diffraction; LEED) によって実験的に確認されている(5.24)(5.46)。また、CVD(100)ダイヤモンド表面が2x1構造を有していることが、走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy; STM) と高速反射電子線回折 (reflection high energy electron diffraction; RHEED) によって確認されている(5.11)(5.48)(5.49)。

(111)面の劈開面は1x1構造で超高真空 (ultrahigh vacuum; UHV) 下では1270 Kまで安定であるが、これ以上の温度では2x1再構成を起こす(5.24)(5.26)。理論的検討によればπ結合

^{*1} 「選択」条件と呼ばれることもあるが、所望の領域のみに選択的に堆積する方法 (選択CVD) と紛らわしいので用いないこととする。

鎖構造が最も有力な2x1構造のモデルであり(5.24)(5.25)(5.29)-(5.31)、実験的にもこれを支持する結果が得られている(5.28)(5.35)(5.40)。通常の堆積条件ではCVDダイヤモンドは(111)優位であるが、CVD(111)ダイヤモンドの原子レベルでの構造に関する知見は全く報告がない。

本章ではまず、AHF-CVDを用い広範な実験条件下で得られた多結晶膜の表面モロフォジを観察し、気相中化学種が結晶形に与える影響について、表面構造に基づき検討する。次に(100), (110), (111)各面のホモエピタキシャル膜を得る窓条件の検討を、やはりAHF-CVD法を用いて行なう。最後に、(111)表面で長周期構造が得られたのでこれについて議論する。

5. 2 多結晶膜の表面モロフォジと気相種

5. 2. 1 実験

実験装置には第2章で述べたAHF-CVD法を用いた。

実験条件は以下のとおりである：フィラメント温度(T_f)、1900-2150 °C；基板温度(T_{sub})、740-1130 °C；フィラメント～基板間距離(L_{fs})、1-18 mm；圧力(P)、5-300 Torr；流量(F)、100-5000 sccm；メタン濃度(CH₄%), 0.5-1.67%。実験時はある一つのパラメーターのみを変化させ、他のパラメーターは「標準」条件、即ち $T_f=2050$ °C, $T_{sub}=920$ °C, $L_{fs}=6$ mm, $P=30$ Torr, $F=600$ sccm, CH₄% = 1.0 %に固定した。基板には、代表粒径10μmのダイヤモンド微粒で傷つけ処理を行なったシリコンウェハを用いた。その他の詳細については§ 3. 2. 1で述べた。

堆積した膜の膜厚は走査型二次電子顕微鏡観察(scanning electron microscopy; SEM)によって決定した。また、ラマン分光分析により結晶性の評価を行なった。

5. 2. 2 結果と考察

図5.1に、 T_f を変えて堆積した膜のSEM写真を示す。 T_f が増大するとファセット面が明瞭になることがわかる。図5.2-5.6に、 P , CH₄%, L_{fs} , F , T_{sub} の影響をそれぞれ示す。 P を変えた場合、30 Torr以上でファセットを有する結晶が見られる。300 Torrでは、四角い(100)ファセットが基板と平行に配列しており、(100)配向であることが確認される。200 Torrでも同様の(100)配向性が得られた。CH₄%とともに表面の凹凸やファセット面が小さくなる。CH₄% = 0.5-1.0%では結晶の自形面は明瞭であるが、

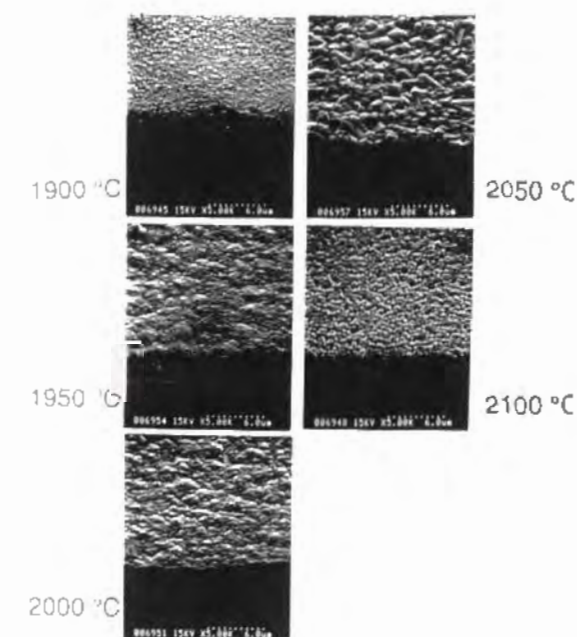


図5.1 多結晶膜の表面モロフォジの T_f 依存性。

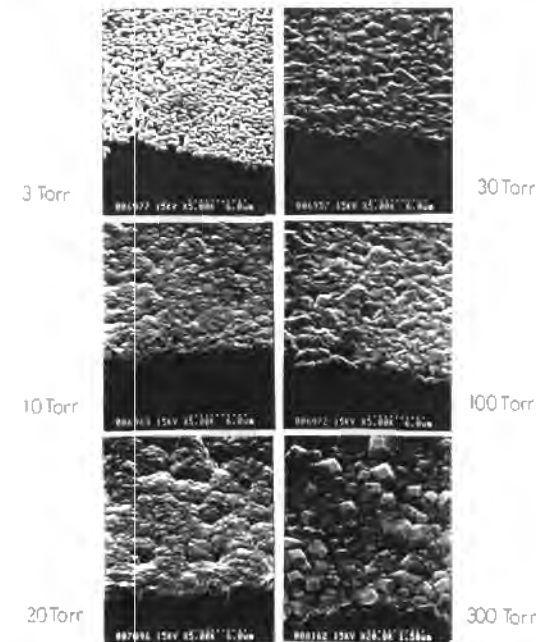


図5.2 多結晶膜の表面モロフォジの P 依存性.

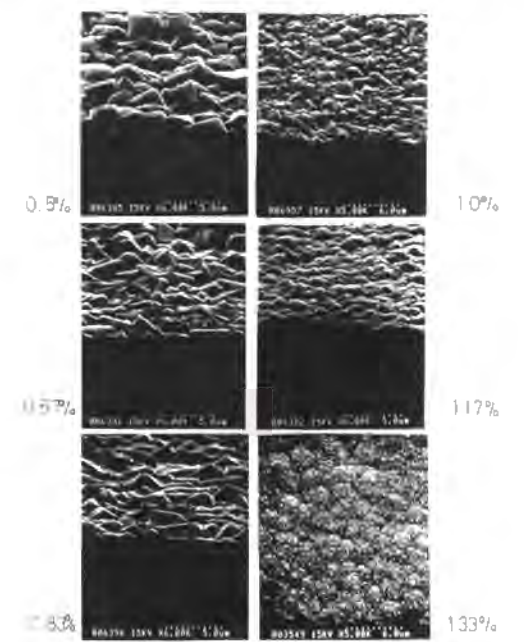


図5.3 多結晶膜の表面モロフォジの $\text{CH}_4\%$ 依存性.

更にメタン濃度を大とした場合には自形面は崩れ、1.33%ではもはや自形は見られない。 $F \leq 800$ sccmで明瞭なファセット面が観察できる。 $F > 800$ sccmでは、ファセット面の無いボール状組織を呈する。 $F = 5000$ sccmでは析出はほとんど認められない。 $L_{fs} \leq 10$ mmで明瞭なファセット面がみられる。 T_{sub} が低い場合には自形面を有した結晶組織であるが、基板温度の増加につれ自形面は消失した。

$P = 200-300$ Torrの(100)配向条件以外では、ファセット面は三角形状となった。RHEEDやXRDによって評価したところ、(110)もしくは(111)配向性が確認された。図5.7に、XRD図形の T_{sub} 依存性を示す。低温では(111)強度が特に強く、(111)配向性のあることがわかる。温度が高くなると(111)配向性は弱まる。 $P = 200-300$ Torrの(100)配向条件は、MWPCVDにおける(100)窓条件に相当するものであると考えられる。

膜厚、非ダイヤモンド炭素／ダイヤモンド

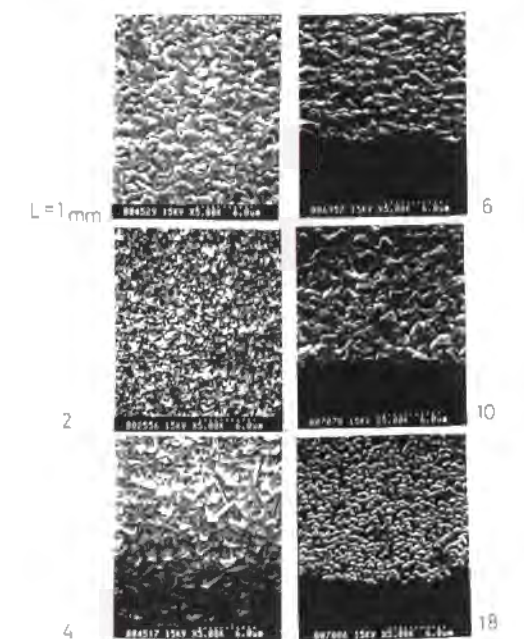


図5.4 多結晶膜の表面モロフォジの L_{fs} 依存性.

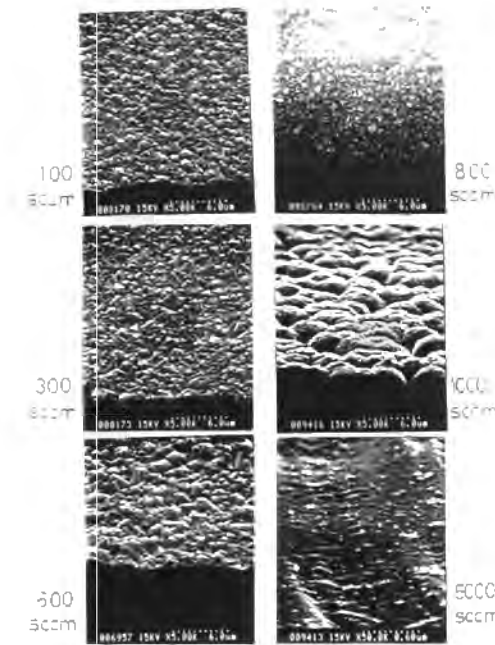


図5.5 多結晶膜の表面モロフォジの F 依存性.

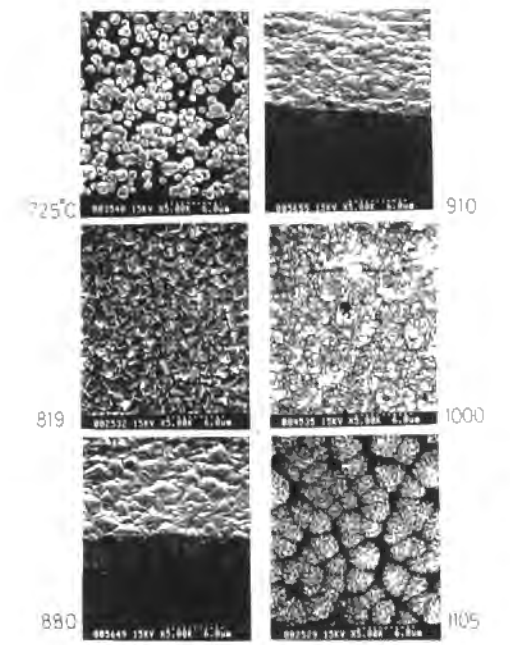


図5.6 多結晶膜の表面モロフォジの T_{sub} 依存性.

ラマンピーク強度比 (I_{1550}/I_{1333})，膜の表面モロフォジ，気相中H濃度， $[H]$ ，および CH_3 濃度， $[CH_3]$ ，の計算値を，それぞれ成膜条件で整理した結果を表4.1に示す． I_{1550}/I_{1333} 値が小さいと膜中に含まれる非ダイヤモンド炭素量が多い事がわかる．

モロフォジが非ファセットとなる場合には I_{1550}/I_{1333} の値は大きく，通常1.0以上である．従って， I_{1550}/I_{1333} は結晶性の良い指標であるといえる．既に§ 3. 4. 1でH/前駆体濃度比が大であると I_{1550}/I_{1333} 値が低下することを示し，この挙動はHによる黒鉛のエッチング作用で説明できることを論じた．これに加えて，表4.1はH/前駆体濃度比 ($[H]/[CH_3]$)が大であるとファセット面が発達することを示している．黒鉛のエッチング作用のみによっては， $[H]$ が大であるとファセット面が発達する理由については理解できない．

膜の結晶性を $[H]$ ， $[CH_3]$ で再整理して図5.8に示す．非ファセット面は図5.8の左上部域，つまり $[H]/[CH_3]$ が小さく（おおむね $[H]/[CH_3] < 20$ ）かつ $[CH_3]$ が大（おおむね $[CH_3] > 3 \times 10^{13} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ ）な領域にみられる．

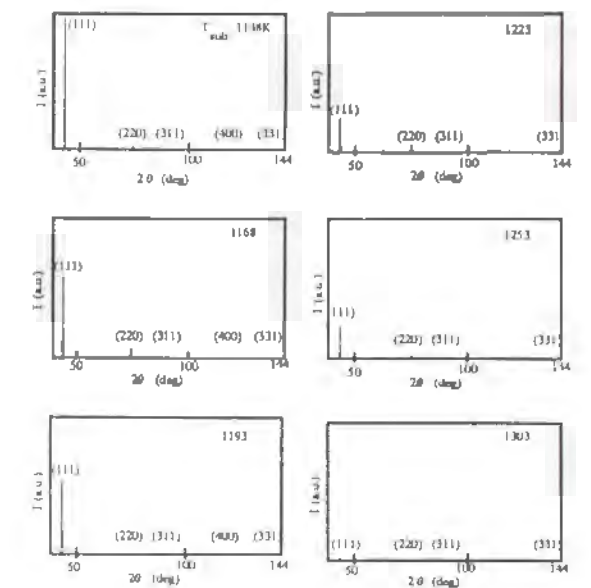


図5.7 XRD図形の T_{sub} 依存性.

表4.1 成長条件と膜厚, I_{1550}/I_{1333} , 膜の表面モロフォジ, [H]および[CH₃]の計算値の関係

Growth conditions		Film thickness (μm)	I_{1550}/I_{1333}	Morphology*	[H] (cm ⁻³)	[CH ₃] (cm ⁻³)	
T_f	1900°C	3.7	3.06	NF	6.2×10^{14}	4.1×10^{13}	
	2000	4.2	0.85	NF	8.2×10^{14}	4.4×10^{13}	
	2150	9.4	0.19	F	1.0×10^{15}	4.5×10^{13}	
P	3 Torr	0.7**	0.20	F	3.4×10^{13}	4.5×10^{13}	
	10	1.9	1.00	NF	6.5×10^{14}	4.5×10^{13}	
	20	3.7	1.20	NF	1.1×10^{15}	3.7×10^{13}	
	30	3.7	0.38	F	8.2×10^{14}	4.4×10^{13}	
	100	1.6	0.10	F	2.3×10^{14}	3.2×10^{13}	
	200	1.1	0.75	F (100)	1.7×10^{14}	2.7×10^{13}	
	300	0.8	0.31	F (100)	9.5×10^{13}	1.7×10^{13}	
	CH ₄ %	0.5 %	4.9	0.10	F	1.4×10^{15}	2.3×10^{13}
		1.0	3.7	0.38	F	8.2×10^{14}	4.4×10^{13}
L_{fs}	1 mm	9.3	0.18	F	2.2×10^{15}	8.3×10^{13}	
	2	8.5	0.36	F	1.9×10^{15}	6.0×10^{13}	
	4	6.3	0.76	F	1.2×10^{15}	4.9×10^{13}	
	6	3.7	0.38	F	8.2×10^{14}	4.4×10^{13}	
	8	1.9	0.33	F	5.8×10^{14}	3.9×10^{13}	
	10	1.4	0.38	F	4.4×10^{14}	3.5×10^{13}	

* Fはファセット(facet), NFは非ファセット(nonfacet)を示す。

** 膜状ではない。

一方, ファセット面は図の右下, 即ち, [H]/[CH₃]の大きい領域 (おおむね[H]/[CH₃] > 20) に現われる。(100)面は特異的に図の左下に現われる。この領域では[H]/[CH₃]の値は非常に小さく, [CH₃]も低い ([H]/[CH₃] < 6, [CH₃] < 3×10^{13} (cm⁻³))。

以上の結果は, 結晶形あるいは面の安定性に対して気相中の化学種の組成が影響することを示していると考えられる。これまでに, (100)表面は2x1再構成によって安定化することが指摘されている(5.13)(5.50)(5.51)。再構成(100)/2x1面は炭素2量体より成り, 2量体を形成しないもう一方の結合手は, H原子と結合 (モノハイドライド化) しているかあるいはπ結合鎖を形成していると考えられている(5.41)-(5.43)(5.45)(5.46)。前者の場合, 表面炭素の2本のダングリングボンドの一方は水素原子によって終端されており, 残る一結合で隣同志結合している。後者のπ結合鎖構造では2本の結合で互いに結合している。

CVDダイヤモンドの場合も(100)表面は2x1再構成を起こしていることが報告されている(5.11)(5.12)(5.52)。CVDダイヤモンドの(100)/2x1構造の帰属は明確ではないが, モノハイドライド構造とする意見も(5.52)π結合鎖とする意見もある(5.53)(5.54)。

モノハイドライド構造あるいはπ結合どちらであっても, ダングリングボンドは消失し表面自由エネルギーは減少することになる(5.50)。ダイヤモンドの成長表面のダングリングボンドは成長前駆体の吸着サイトとして作用すると思われるから, 表面が再構成すれば2次元核成長や3次元核成長が起こりにくくなり成長表面は平滑化するものと考えられる。(100)/2x1型の表面再構成は(111)面上でも起こりうる。Gillingとvan Enkevort (5.50)およびOkadaら(5.51)は(100)/2x1型の再構成によって(111)面上の<112>ステップ面が安定化する可能性があることを示した。

(111)面の<112>ステップは結晶学的には(100)面と等価であり, <112>ステップ上の各炭素原子は2本のダングリングボンドを有している。表面が安定化する結果<112>方向の沿面成長速度^{*)}は最低となる。(111)面上のステップの沿面成長速度が低下すれば, 成長表面は「過飽和」状態となりやすくなる。過飽和状態では2次元核や3次元核発生が生じやすくなり, (111)面にはヒロックないし多くのステップが存在すると考えられる。

(100)/2x1面上のダイマー構造には成長雰囲気中のH濃度が密接に関連している。HamzaらはLEEDを用いてUHV環境下における(100)ダイヤモンド表面の研究を行ない, 1300 K以上で1x1:2H構造から2x1:H構造への転移が起こり, この際に水素が脱離することを示した(5.46)。水素の存在する環境下で現われる1x1構造の最表面炭素には2つのH原子が結合しているが, この1x1:2H構造は2x1:H構造よりやや不安定であるとされている(5.43)。しかし, (100)/2x1:H再構成表面のC-C結合はH原子の照射によって開裂することが知られており(5.41), ダイハイドライド構造, π結合いずれの場合でも, H原子照射によって(100)/2x1構造は破壊されるものと考えられる。従って, 成長気相環境のH濃度が低ければCVDダイヤモンドの(100)ファセットは2x1再構成によって安定化することになる。熱フィラメントCVD法の場合には高いCH₄濃度のガスを出発原料として用いると気相中のH濃度が低下する(第3章参照)。従って気相中H原子濃度が低ければ, (100)面は再構成して2x1構造となり表面が安定化すると考えられる(図5.9)。

前述の様に, (100)/2x1型の再構成によって安定化された(111)<112>ステップは小さい

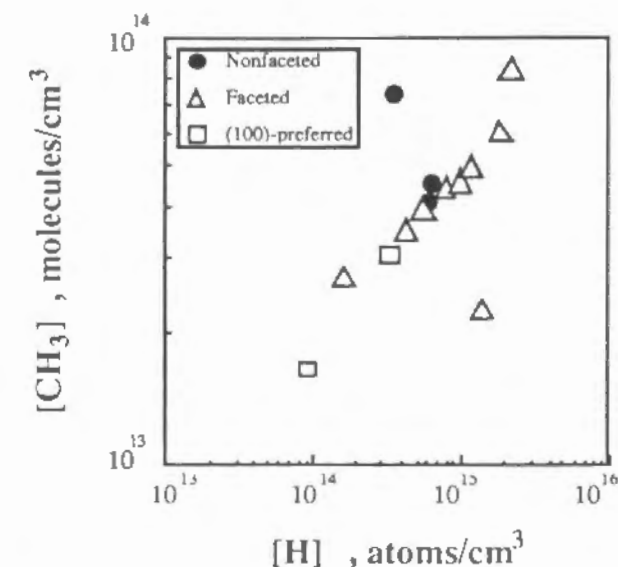


図5.8 結晶の晶癖を[H]と[CH₃]とで整理した結果。ファセット (通常(111)面), (100)ファセット, ノンファセットの3種類に分類した。

^{*)} Lateral growth rate. ステップ前進速度に等しい。

前進速度を有するため、2次元成長よりも3次元的な成長様式となり面は荒れると考えられる(5.55)(5.56)。従って、(100)面と(111)面とが共存する正方八面体(cubo-octahedral)結晶では、(100)面が平滑であると(111)面は荒れた面となる。このような結晶は非常にしばしば観察される(5.10)(5.15)-(5.19)。例を図5.10に示す。

低いH濃度の条件下では(111)面は荒れ、より等方的な形態を呈する。さらに、気相中の原子状水素はグラファイトをエッチングする。グラファイトの基底面はダイヤモンドの(111)面とエピタキシー関係にある(5.26)(5.57)。したがって、H濃度が低ければ(111)面上では他の面に比べてより結晶の不整合が生じやすくなると予想される。ダイヤモンド結晶粒内の面欠陥や線欠陥は(111)面に沿って存在することが透過電子顕微鏡観察等によって明らかとされている(5.3)(5.58)-(5.60)。(111)面上に2次核が多い(5.10)(5.15)-(5.19)(5.61)-(5.63)ことは、結局成長に与える化学種の環境に由来するものと結論づけることができる。

H濃度が高い場合、表面の結合手の大部分はHによって終端されているものと考えられる。このときのHの飽和被覆率はHの脱離吸着平衡反応によって決定される。吸着H原子は表面の再構成を防ぎ、その結果(100)面(111)面とも1x1基本構造をとる(図5.9)。成長前駆体の吸着サイトはH引き抜き反応によって形成される(5.64)-(5.66)。成長ステップにおけるH原子は立体的に引き抜かれやすいと考えられるから、(100)面および(111)面上のステップの前進速度は制限されず(111)面の成長速度は(100)よりも大となり、(111)優位な成長をする。H終端(111)および(100)表面の成長機構には例えばHarrisらによって提

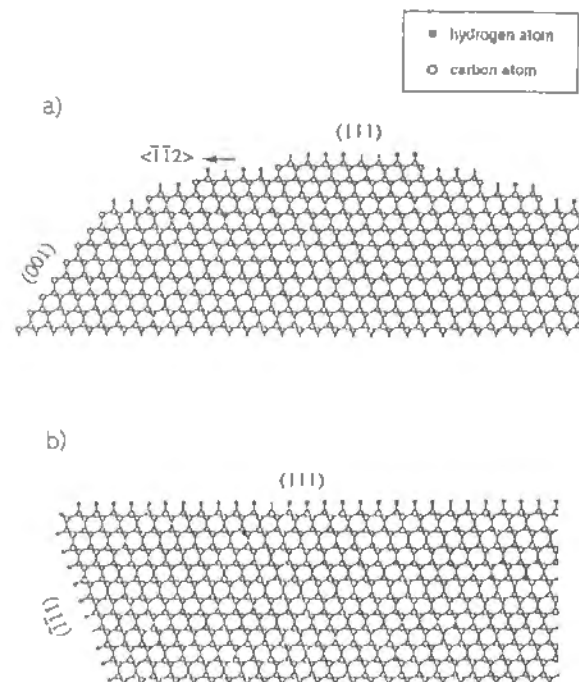


図5.9 CVDダイヤモンド表面構造の模式図。H濃度が低い場合には(111)面が荒れ(100)面は平滑となる(a)。H濃度が高い場合には(111)面が平滑になる(b)。

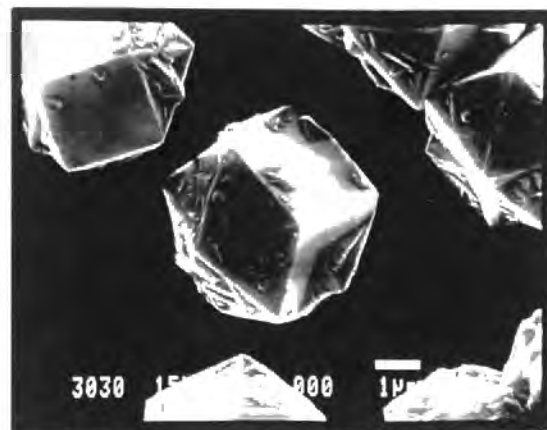


図5.10 CVDダイヤモンド結晶粒のSEM像。

案されたモデルが適用可能かもしれない(5.67)。

以上、多結晶膜の晶癖が[H]/[CH₃]で整理できること、数百Torrの圧力で堆積した場合には(100)配向すること、この(100)窓条件は気相中H濃度に依存すること、(100)優位な条件下で発生する(111)面の荒れは、(100)面と等価な(111)<112>ステップの存在によって説明できることを述べた。本節では成長条件と結晶成長との対応について気相の環境の観点から論じた。次節ではホモエピタキシャル成長の結果、特に(111)面の成長の結果に基づき、さらに議論を発展させる。

5.3 ホモエピタキシャル膜成長と気相種ならびに表面構造

5.3.1 実験

基板にはIb型単結晶ダイヤモンドを用いた。基板は、通電加熱された厚さ0.5 mmのシリコンプレート上に設置した。装置にはAHF-CVD法を用いたので、このシリコンプレートは§5.2.1での蒸着基板に相当する。基板温度(T_{sub})は650-1000℃、フィラメント～基板間距離は6 mm、フィラメント温度は2050℃、ガス流量は600 sccmに、メタン濃度は0.5-4%、圧力は30-500 Torrで実験を行なった。基板上にマスクを設置して堆積後にこれを除去して求めた膜厚は約100-500 nmであった。この値はシリコン基板上に蒸着された膜厚とはほぼ一致していた。

堆積した膜は、微分干渉顕微鏡、高速反射電子線回折(reflection high-energy electron diffraction; RHEED)で評価した。RHEEDの加速電圧は100 kVとした。必要に応じて、電子線チャンネルングパターン(electron channeling pattern; ECP)と顕微ラマン法、反射ラウエ法も用いた。

5.3.2 結果

図5.11に、単結晶基板上に成長したダイヤモンド膜表面の光学顕微鏡観察結果をまとめる。堆積温度は830℃一定で、圧力とCH₄濃度を変えた。ストリエーションやヒロックの無い平滑な膜は、(110)面ではCH₄濃度0.5%・圧力500 Torr、(111)面では、CH₄濃度0.5-2%・圧力100-500 Torrで得られた。一方(100)面の場合、平滑な膜はCH₄濃度2%・圧力300-500 Torrで得られた。

(111)面と(110)面のRHEED像を図5.12および5.13に示す。圧力100-500 Torr・CH₄濃度0.5%で(111)面上に堆積したホモエピタキシャル膜ではシャドウエッジに垂直なストリークパターンが得られた。この事は膜が原子レベルで平滑であることを示している。(110)面

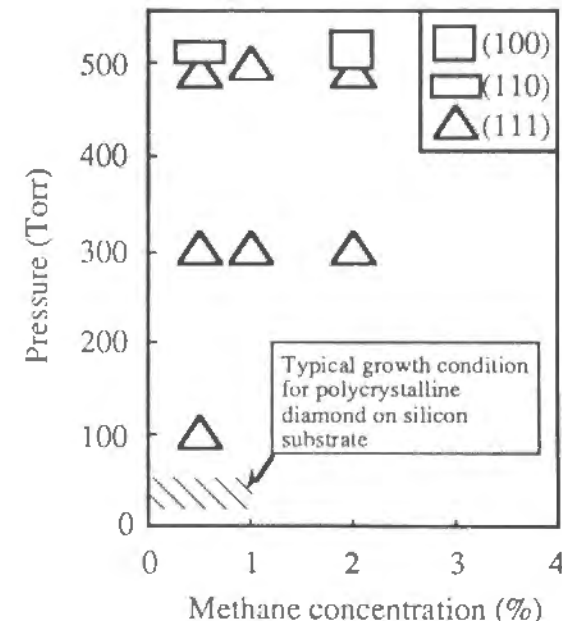


図5.11 単結晶基板上に成長したダイヤモンド膜表面の平滑性。

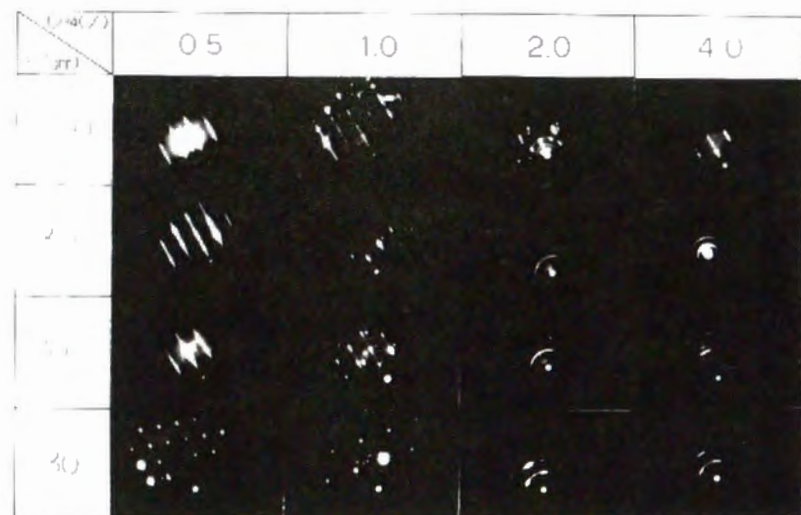


図5.12 (111)面のRHEED像. 電子線の入射方向は $\langle 110 \rangle$.

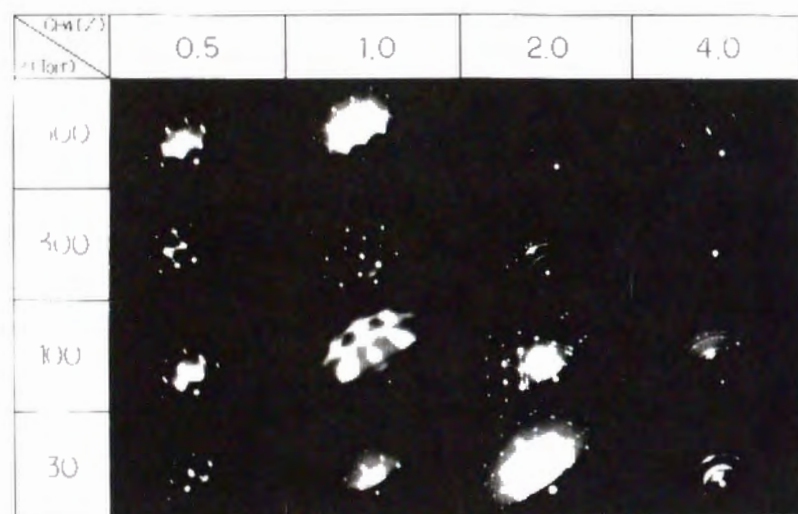


図5.13 (110)面のRHEED像.

の膜の場合はストリークパターンは得られず、低 CH_4 濃度でスポット状のRHEED像が得られたのみであった。しかし、スポットからシャドウエッジに垂直な方向（即ち $\langle 110 \rangle$ 方向）にストリークが延びている場合もあった。このストリークは表面に(110)ファセットが存在することを示している。(100)面では、シャドウエッジに垂直なストリークを呈するパターンは(110)や(111)面よりも高い CH_4 濃度（2%）で得られた。この時の圧力は圧力300 Torrであり、(110)や(111)面と大差なかったが、基板温度やや低く750℃であった。

基板温度の影響を図5.14と5.15に示す。図5.14は、 CH_4 濃度1%・圧力300 Torrで(111)

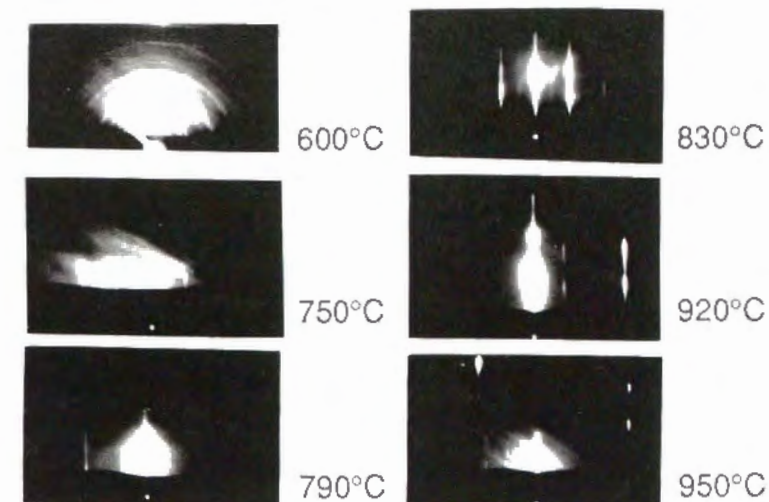


図5.14 (111)面のRHEED像の基板温度依存性.

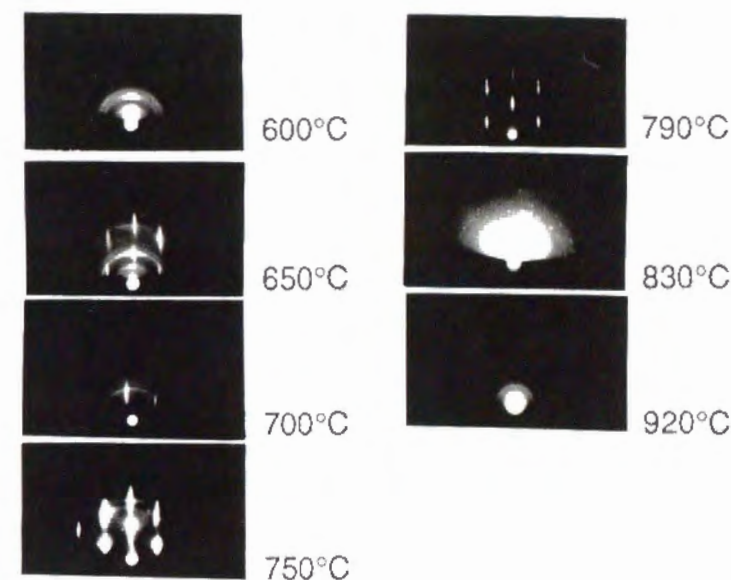


図5.15 (100)面のRHEED像の基板温度依存性.

基板に堆積した膜である。790-920℃でストリークが見られ、830℃で最もストリークが明瞭となる。(100)面では、より低温度の650-790℃でストリーキーとなり、750℃で最も明瞭となる。光学顕微鏡観察の結果でも、(111)面、(100)面共にほぼ同じ温度範囲で膜は平滑であった。(110)面を観察すると、600-830℃と(111)や(100)面に比べ広い範囲で平滑面が得られていた。一方、一般的な多結晶膜の成膜条件である920℃・30 Torrの条件では、いずれの面上に堆積した膜からも多結晶を示すリング状RHEEDパターンが得られた。

(111)エピタキシャル膜の $\langle 110 \rangle$ 入射RHEED像（図5.12）の内、100-500 Torrで堆積した

膜で基本反射の他、1/2次の反射が確認された。基本反射ストリークは、ブラッグポイントで連なる紡垂によって構成されていた。一方(100)面の $\langle 011 \rangle$ 入射RHEED像(図5.15)はブラッグポイントで反射強度が大となるストリークであった。

5. 3. 3 考察

(1) エピタキシャル成長条件と気相反応

比較的高い圧力である100-500 Torrで光学顕微鏡レベルで平滑な膜が得られ、低い圧力の30 Torrでは荒れた面となった。図5.12-5.15のRHEED像から、この条件下では(111)膜と(100)膜はエピタキシャル成長した膜であることが明らかとなった。一方、30 Torrで堆積した場合には多結晶膜が得られている。数十Torrという圧力は熱フィラメントCVD法(5.61)(5.68)やMWPCVD法(5.61)(5.69)における典型的な堆積条件であるから、本実験でホモエピタキシャル膜の得られた高い圧力領域は、熱フィラメントCVD法における窓条件といってよい。

熱フィラメントCVD法のような熱励起型のCVD法に関する研究で、大気圧に近い圧力下における反応を取り扱った例は少ない。Harrisらは、成膜速度は圧力ともに増加し同時に成膜速度の増加率が低下することを報告している(5.70)。彼らはこの原因を3体再結合反応によって成長前駆体 CH_3 が減少するためであるとしている。PiekarczykらはC-H二元系の「ガス溶液(gas solution)」中へのダイヤモンドの「溶解度」を熱力学的に計算し、圧力依存性についても検討を行なっている(5.71)。それによると、ダイヤモンドの成長可能な温度範囲では溶解度は全圧に比例する。このことは、全圧が増大するとポリマー状の炭素等($\text{C} > 2$)が生成し成長速度が低下することを示唆している。第3章でAHFCVD法の基板位置における気相中化学種の圧力依存性を検討した(図3.17)。圧力が概ね50 Torr以上においては CH_3 とHの濃度は減少し、同時に C_2H 、 C_2H_2 や C_2H_4 等の C_2 -種濃度が増加する。

MWPCVD法の(100)成長窓条件は、 CH_4 濃度の高いことであった。では、熱フィラメントCVD法とMWPCVDの窓条件に共通する特徴は何であろうか。マイクロ波プラズマ中の気相反応はMuchaら(5.72)、Mitomoら(5.73)、Hsu(5.74)によって詳細に検討されている。Muchaらは発光分光分析により、4-6% CH_4 - H_2 プラズマ中の原子状水素濃度が H_2 プラズマに比べて30-40%低下することを示した(5.72)。Mitomoらはフーリエ変換赤外分光法によってプラズマ中の安定化学種を測定し、原料ガス中に1%以上 CH_4 を添加してゆくと C_2H_2 濃度が直線的に増加する一方、気相中の CH_4 濃度は0.5%添加の場合と同レベルに保たれていることを明らかとした。彼らは、高い C_2H_2 濃度から考えてこのプラズマ中では C_2H が豊富であると思われることを指摘している(5.73)。HsuはMitomoらの研究を発展させ、分子ビーム質量分析を用いて安定種の他にラジカル濃度の測定を行なった。3%までの CH_4 添加の範囲では C_2H_2 および CH_3 の増加がみられ、特に C_2H_2 は CH_3 よりも優先的に増加することを示した。

以上から、窓条件の特徴はHが少なく C_2H_2 や C_2H が多いことであるといえる。始めに、H濃度減少の影響について検討しよう。§5.2.2等で既に論じたように、ダイヤモンドの成長表面は豊富なH原子によって終端されており1x1基本構造をとっているもの

と考えられる。またLEEDによる研究によれば、(111)、(100)面は高温で1x1基本構造から2x1再構成構造に水素脱離を伴う転移をする(5.25)(5.27)(5.32)(5.33)(5.46)。従って、H濃度の低い成長環境下ではCVDダイヤモンドは2x1再構成を起こしうる。熱フィラメント法では、数百Torrの圧力下のH濃度は多結晶成膜条件である数十Torr場合の約1/10と低いので、このような再構成は十分起こりうると思われる。しかし、MWPCVD法ではH濃度は CH_4 添加によってもそれほど減少しないことから、H原子の減少のみで統一的に理解することには疑問も残る。窓条件のもう一つの特徴は C_2 -種濃度が高いことである。第3章で論じたように CH_3 が最も有力な成長前駆体であり、他の多くの研究もこれを支持している(5.14)(5.75)-(5.77)。一方、最近の理論計算では C_2H も成長前駆体として有力であることが示されている(5.78)(5.79)。 C_2H はダイヤモンド表面に強く吸着することができ、直線的な原子配列のため吸着後も分子間の立体的反発力は小さい(5.79)。しかしながら、 C_2H 濃度は極めて低く(図3.17)、成長前駆体であるとは信じられない。一方、 C_2H_2 は窓条件下において最も多く存在する炭化水素化学種である。 C_2H_2 分子は成長表面のダングリングボンドと結合することができる(5.79)(5.43)(5.80)が、 CH_3 や C_2H 程強く吸着するわけではない(5.79)。とはいえ、 C_2H_2 付加による成長モデル(5.81)(5.82)には無理がある。成長速度と $[\text{CH}_3]$ の間の1次の関係(図4.7、式(4.3))は、窓条件を含む範囲で成立しており CH_3 が炭素源であるほうが自然である。又、 C_2H_2 付加成長モデルではH被覆表面からのH引き抜き反応が律速となるが、これを受け入れることができないことは既に見た(§4.4.1)。以上の理由から、 C_2 -種のみでは窓条件挙動を説明することはできない。但し、 C_2 -分子が CH_3 と相互作用してステップ成長を容易とする可能性もある。これらは今後明らかとすべきことである。

(2) 面方位の影響

前節で、成長方位によってエピタキシャル成長の窓条件が異なることを示した。(100)面窓条件の CH_4 濃度は(111)面よりも高い。原料ガス中の CH_4 濃度が気相反応に与える影響については多くの研究があり(5.75)(5.83)-(5.85)、 CH_4 の添加と共に気相中のH濃度が減少し(5.75)(5.83)(5.85)、 C_2H_x ($x=1-2$)種が増加することが明らかとなっている(§3.4.1、図3.9)。この挙動は圧力を増加させた場合と類似している(図3.17)。従って、(100)成長には(111)成長の場合よりも低いH濃度もしくは高い C_2H_x 濃度の条件が好ましいといえる。このことは、(100)面と(111)面とでは表面反応メカニズムが異なることを示唆しているといえる。

ストリーキーなRHEEDパターンを示す高い結晶性のエピタキシャル膜は、(111)面の場合基板温度790-830℃で、(100)面の場合650-790℃で得られた(図5.14、5.15)。KamoらはMWPCVD法により(100)、(110)、(111)ダイヤモンドのホモエピタキシャル成長条件の検討を行ない、820-950℃で(111)エピタキシャル膜を得たが、一方(100)膜はより低い820℃で得られることを明らかとした(5.6)。これは本研究の結果と良く一致している。(111)面と(100)面との最適成長温度の差は、成長メカニズムの差を反映していると考えられる。ここで注意しておきたいのは、Kamoらは通常が多結晶成膜条件下でホモエピタキシャル成長条件を行っており、本研究でいう窓条件下ではないということである。換言すれば、(111)面の成長には高い温度が必須であるということである。これ

は、堆積圧力を高くして気相環境が変わっても、成長表面における反応メカニズムは変化しないことを示しているものと思われる。

500 Torr・0.5%の窓条件下で堆積した(110)面のホモエピタキシャル膜は光学顕微鏡観察で(111)面や(100)面と同程度の平滑性を有したが、RHEEDでは三次元成長を示す斑点状の回折像しか得られなかった。この回折パターンは(111)//<111>透過パターンと同一であった。いくつかのサンプルではシャドウエッジに垂直方向に伸びた回折斑点が得られた。これは(110)ファセット面が基板と平行であることを示している。また、多くの回折斑点が、(111)ファセットの存在を示す<111>ストリークを伴っていた。

既に述べたように、エピタキシャル成長した(111)面や(110)面は(100)面に比べて荒れた面を有することが知られており(5.8)-(5.14)、正方八面体結晶粒の(111)面も荒れた面となる(5.10)(5.15)-(5.19)(5.61)(5.63)。Kimらは結晶幾何学的な考察から、(110)面と(111)面との間の成長が競合する結果(111)面は微小な(111)面と(110)面とに分解し、荒れが生ずると考えた(5.17)。(110)面の荒れに関してはDeNataleら(5.10)やSutcuら(5.12)が説明を行なっている。DeNataleらはMWPCVD法により成長させたエピタキシャル(110)面が(100)面や(111)面よりも荒れることを見だし、(110)面上の(111)双晶欠陥がその原因であるとした(5.10)。Sutcuらは原子間力顕微鏡により熱フィラメントCVD法により作成した(100)、(110)、(111)各ホモエピタキシャル面の観察を行なった。彼らの実験では平滑な(111)面は得られなかったが、(110)面上には原子レベルで平滑な(100)ないし(111)ファセットが存在し(110)面を μm レベルで荒れさせていることを報告している。

一方本研究の結果は、(110)面上で(111)が平滑化することを支持するものである。図5.11は(110)窓条件が(111)の窓条件に含まれることを示している。つまり、(110)窓条件で堆積を行なうと、たとえ(110)面が光学顕微鏡レベル以下のスケールで荒れていたとしても、面上の(111)ファセットは安定に保たれているものと思われる。考えうる(110)面の構造を図5.16に示す。ここでは(111)面で囲まれたヒロック状の構造を仮定した。(110)面は平滑である。前述のように、<110>方向に伸びた回折スポットは、従来研究とは異なり、平滑な(110)面が得られたことを示す。

正方八面体結晶の(111)面が荒れるのは、(100)面と(111)面の平滑化条件が異なるためと考えられる(§5.2.2)。本研究では、平滑な(100)面と(111)面とが共存しえないことを明らかとした。平滑な(111)面が発達する場合には、(100)面は成長速度が大であるため現れない(5.6)(5.62)(5.63)。従って、正方八面体結晶は平滑な(100)面と荒れた(111)面を持つことになる。

(3) (111)表面の超周期構造

窓条件で得られたホモエピタキシャル(111)面は、光学顕微鏡レベルで平滑であり、RHEED像もストリークを呈していた。電子

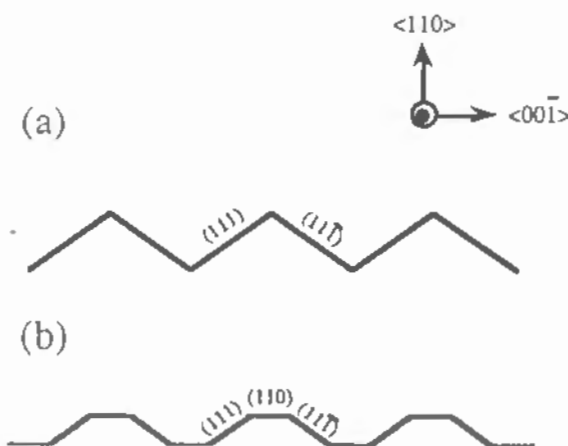


図5.16 RHEED像から考察したホモエピタキシャル(110)膜の表面構造。

チャンネリングパターン (Electron Channeling Pattern; ECP) も明瞭であったが成膜前の基板から得られる像ほどでは無かった。図5.17に示すラマンスペクトルには非ダイヤモンド炭素は見られない。

(111)RHEED拡大像を図5.18に示す。強いストリーク反射は、面は平滑ではあるが原子レベルでは(例えばステップなどによって)荒れていることを示す。ストリークと共に弱いリングパターンも見られ、若干多結晶質が含まれていることがわかる。[110]入射の場合、ストリークはシャドウエッジに垂直方向には短く水平方向にはやや膨らんでいる。一方[112]入射ではシャドウエッジに垂直方向に長く伸びている。[110]入射像には1/2次の反射がみられる。この1/2次の反射が等価な3つの<110>入射方向から得られることもある。1/2次の反射は基本反射の1/11の間隔で分裂していた。すなわち分裂した各逆格子ロッドは逆格子空間の5/110と6/110の位置にある。基板から得られた回折像は菊池模様を伴う細いストリークで、超格子反射は見られなかった。RHEED解析の結果から決定したCVD(111)ダイヤモンドの逆格子構造を図5.19に示す。[110]入射の場合には1/2次反射の衛星反射が現われるが、衛星反射は<110>方向に分裂しており[112]入射時には消失することがわかる。

(111)面の対称性を考えると、双晶によって1/2次の反射が生ずることはない。従って、1/2次のストリークは表面の2倍再構成によるものと考えられる。理論的検討により、(111)表面の2倍再構成構造は(2x2構造ではなく)2x1構造であることが明らかとされている(5.29)(5.31)(5.34)(5.35)。Si表面における(111)-2x1再構成構造として提案されたバックリングモデル(5.86)および π 結合鎖モデル(5.87)がダイヤモンド表面構造モデルにも適用され、現在 π 結合鎖モデルが広く受け入れられている(5.28)(5.29)(5.31)(5.34)(5.37)(5.40)。UHV下でのLEED解析により、ダイヤモンド表面の再構成には水素原子が深く関与していることが明らかとなっている(5.24)-(5.26)(5.32)(5.33)(5.41)(5.46)。劈開(111)面に現われる1x1基本構造は、1270 K以上でH脱離と共に構造転移して2x1構造をとる(5.24)-(5.27)(5.25)(5.27)(5.32)(5.33)。(111)表面炭素原子のダングリングボンドは1本のみであるから、Hが終端すれば2x1/2x2再構成は起きない。ダイヤモンドの成長環境下ではHが豊富であり、成長表面は1x1構造を有しているものと思われる。しかし、(1)でも述べたように、熱フィラメント法の窓条件下ではH濃度が低いために成長中に既に2x1/2x2再構成が生じている可能性がある。また、RHEED観測中に電子線によってHが脱離しその結果再構成が生じた可能性も否定できない。再構成がどの段階で発生するかを特定するにはin-situ観測による必要がある。

1/2次の反射は対称に分裂していたが、反射の分裂は基本格子の構造変調 (structural

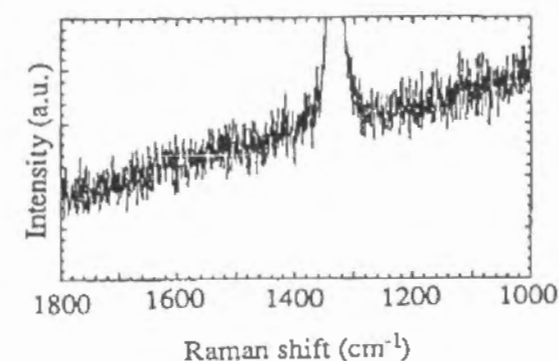
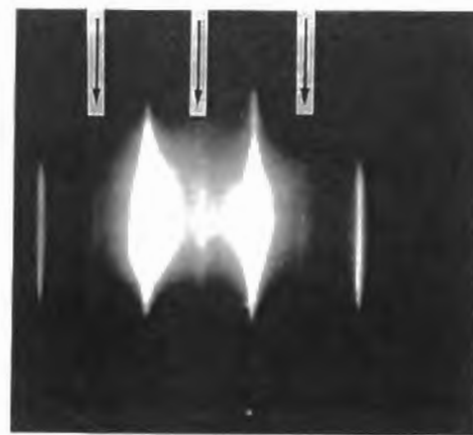
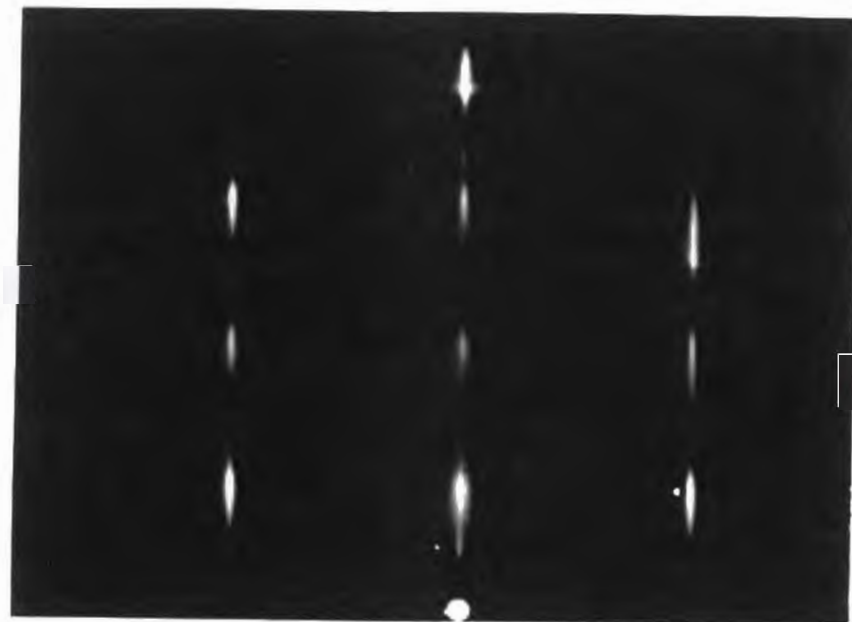


図5.17 ホモエピタキシャルCVD(111)膜から得られた典型的なラマンスペクトル。



(a)



(b)

図5.18 ホモエピタキシャルCVD(111)膜から得られた典型的なRHEED像。
(a) $\langle 110 \rangle$ 入射の場合。(b) $\langle 11\bar{2} \rangle$ 入射の場合。

modulation) によって説明される。シャドウエッジ近傍の逆格子ロッドの対称な分裂は微傾斜面 (vicinal surface) が形成する非常に規則的なステップや逆位相配列 (anti-phase ordering) に起因するものである。微傾斜面のステップによる変調の場合、超格子反射のみならず基本反射も消滅して衛星反射のみが生ずる^(5.88)。一方、逆位相ドメインの場合、ドメインが高い周期性を有して配列していなくても衛星反射を生ずる^(5.89)。ラウエ法によって求めた(111)基板の方位ずれ (misorientation) は約1-2°であった。反射の分裂は実格子空間で約25Åに相当する。すなわち微傾斜面であればステップ周期は約25Åであることになる。このようなステップ周期を有する微傾斜面の方位ずれは測定値よりもはるかに大きい。従って、1/2次の反射の対称な分裂は2x1単位胞の逆位相長周期配列構

造によるものと判断した。

次に、逆位相ドメインが $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向に配列する1次元モデルを仮定してRHEEDの反射を論ずる (図5.20(a))。各ドメインは M 個 (M は整数) の2倍単位胞から構成されており、逆位相境界でドメインは基本単位胞の1/2の距離だけ離れている。長周期の逆位相配列の散乱強度 I は原子散乱因子を無視すると次式で与えられる^{(5.90)(5.91)}。

$$I = \left| \frac{\sin 2KM a/2}{\sin 2Ka/2} \right|^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta \left[K - \frac{2\pi n}{2(M+1)a} \right] \quad (5.1)$$

ここで、 K は波動ベクトル、 a は逆格子ロッド間隔 (即ち(112)面間隔) であり、 n は任意の整数である。式中の右辺第1項は M 個の2倍胞の散乱因子、第2項はドメイン内の基本単位胞が与える散乱因子である。この式は $n=0$ と $n=2M+1$ で強い格子反射を与え、 $n=M$ と $n=M+1$ で K 空間内で $2\pi/(2M+1)$ だけ分裂した1/2次反射の衛星反射に相当する弱い超格子反射を与える。故に、RHEED観察の結果から $M=5$ を得る。以上の解析から決定した実空間構造の一例を図5.20(b)に示す。バーガースベクトル b は逆位相境界におけるドメインの変位であり、バルクダイヤモンド表面の基本並進ベクトルに一致している。逆位相境界は $\langle 110 \rangle$ に平行である。この表面構造モデルでは、逆位相境界部分で第3層の炭素原子の配位数を4とするためには、第2層原子のジグザグ状原子鎖が表面空孔によって切断されている必要がある。ここで提出したモデルを実証するためにはSTM等による原子レベルでの直接観察や第1原理的な理論計算が必要である^{*)}。

では、このような周期的逆位相 $\langle 110 \rangle$ 境界が生ずる原因は何であろうか。エピタキシャ

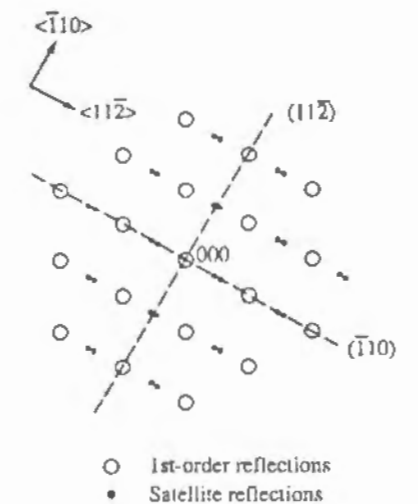


図5.19 RHEED観察に基づくホモエピタキシャルCVD(111)表面の逆空間像。

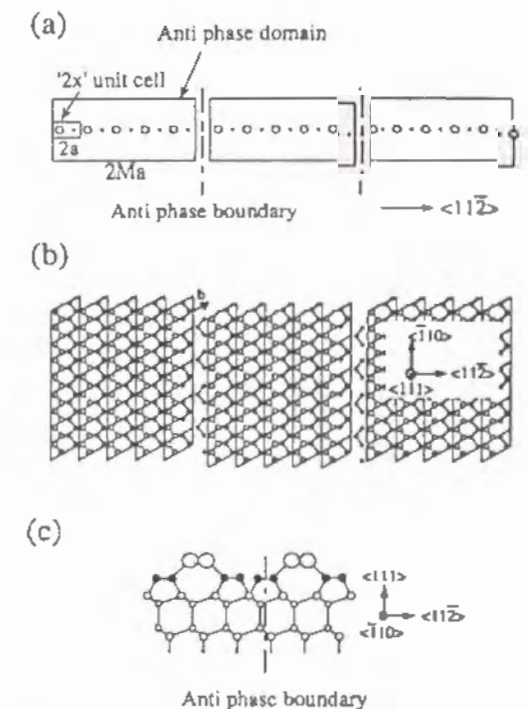


図5.20 (a) $\langle 111 \rangle$ - $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向の逆位相ドメイン構造の1次元モデル。(b) 対応する実空間構造モデル。2x1 π 結合鎖モデルを仮定した場合の例を示した。(c) 図(b)の縦断面図。

^{*)} 本研究ではRHEED観察から原子配列を議論したが、多重散乱によって超格子反射あるいは基本反射が複雑な回折像を与えた可能性を排除することはできない。

ルSi(100)上の $2 \times n$ 長周期再構成は膜中の応力あるいは不純物に起因することが報告されている(5.92)(5.93)。基板とエピタキシャル膜間の方位不整合等が応力の原因となりうる。また、膜の方位ずれによって表面に生じたステップ部分が逆位相境界となっているのかもしれない。

5. 4 結言

AHF-CVDを用い広範な実験条件下で得られた多結晶膜の表面モロフォジを観察した。明瞭なファセット面は、フィラメント温度が高い場合(2000-2100℃)、圧力30-300 Torr、CH₄濃度が低い場合(≦~1.2%)、ガス流量が低い場合(≦800 sccm)、フィラメント~基板間距離が小さい場合(≦10mm)、基板温度が低い場合に得られた(≦910℃)。ファセットは通常(111)であったが、圧力200-300 Torrでは(100)配向した。成膜条件と気相中化学種濃度の対応の結果から、(111)ファセット面[H]/[CH₃]が大な場合に生じ、(100)面は[H]/[CH₃]や[CH₃]が共に低い([H]/[CH₃] < 6, [CH₃] < 3 × 10¹³ (cm⁻³)) 場合に生ずることが判明した。即ち、(100)が選択的に堆積する成膜の窓条件を熱フィラメントCVD法で初めて明らかとした。(100)が優先的に成長する機構として、気相中のH原子が不足する結果(100)が再構成して表面が安定化するモデルを提案した。この際、(100)と結晶学的に等価である(111)< $\bar{1}\bar{1}2$ >ステップも同時に安定化するため(111)面は荒れる。

多結晶膜における上記窓条件の発見に基づき、(100)、(110)、(111)各面のホモエピタキシャル膜を得る窓条件の検討を行なった。(111)面の場合、圧力100-500 Torr・CH₄濃度0.5%・基板温度790-830℃において、(100)面の場合、300 Torr・1-2%・650-790℃でRHEEDストリークが得られる平坦なエピタキシャル膜が得られた。この条件は従来報告されている多結晶膜の最適成長条件とは全く異なる。特にRHEEDでストリークが得られるほど平滑な(111)エピタキシャル膜が得られたのは初めてである。これら窓条件においてエピタキシャル成長が起こるメカニズムは、前記したとおり、気相中のH原子の不足に由来する表面の安定化であろうと考えられる。ただし、窓条件下ではC₂H_x(x=1-2)種が増加するためこれが関与している可能性もある。(111)面と(100)面とでは成長最適温度が異なるが、これは表面反応メカニズムの差を反映しているものと考えられる。(110)面では500 Torr・0.5%で平滑な膜が得られた。この条件は(111)窓条件に含まれる。そのため(110)エピ膜上には(111)ファセットを有するヒロックができる。

窓条件下で堆積した(111)表面のRHEED像には分裂した1/2次の反射がみられた。これは表面が2倍の再構成をしており、各2倍構造はさら< $\bar{1}\bar{1}0$ >方向の逆位相境界を有する長周期配列をしていることを意味する。

5. 5 文献

- (5. 1) L. Vandenbulcke and P. Bou, J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 2985.
- (5. 2) P.K. Bachmann, K. Leers, and H. Lydtin, Diamond and Related Mater. **01** (1992) 1.
- (5. 3) B.E. Williams and J.T. Glass, J. Mater. Res. **4** (1989) 373.

- (5. 4) M. W. Geis, N. N. Efremow, and D. D. Rathman, J. Vac. Sci. Technol. **A6** (1988) 1953.
- (5. 5) H. Nakazawa, Y. Kanazawa, M. Kamo, and K. Osumi, Thin Solid Films, **151** (1987) 199.
- (5. 6) M. Kamo, H. Yurimoto, and Y. Sato, Appl. Surf. Sci. **33/34** (1988) 553.
- (5. 7) W. J. P. van Enckevort, G. Janssen, and L. J. Gilling, J. Cryst. Growth, **113** (1991) 295.
- (5. 8) H. G. Maguire, T. E. Derry, W. S. Brooks, J. P. F. Sellschop, and M. Kamo, South Afri. J. Sci. **84** (1988) 696.
- (5. 9) H. Shiomi, K. Tanabe, Y. Nishibayashi, and N. Fujimori, Jap. J. Appl. Phys. **29** (1990) 34.
- (5.10) J. F. DeNatale, A. B. Haker, and J. F. Flintoff, J. Appl. Phys. **69** (1991) 6456.
- (5.11) H. -G. Busmann, W. Zimmermann-Edling, H. Sprang, H. -J. Guntherodt, and I.V.Hertel, Diamond Related. Mater. **01** (1992) 979.
- (5.12) L. F. Suteu, C. J. Chu, M. S. Thompson, R. H. Hauge, J. L. Margrave, and M. P. D'Evelyn, J. Appl. Phys. **71** (1992) 5930.
- (5.13) W. J. P. van Enckevort, G. Janssen, W. Vollenberg, M. Chermin, L. J. Gilling, and M. Seal, Surf. Coat. Technol. **47** (1991) 39.
- (5.14) C. J. Chu, M. P. D'Evelyn, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, J. Appl. Phys. **70** (1991) 1695.
- (5.15) W. B. Alexander, P. H. Holloway, L. Heatherly, and R. E. Clausing, Surf. Coat. Technol. **54/55** (1992) 387.
- (5.16) C. -P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson, and J. A. Mucha, J. Appl. Phys. **63** (1988) 1744.
- (5.17) J. S. Kim, M. H. Kim, S. S. Park, and J. Y. Lee, J. Appl. Phys. **67** (1990) 3354.
- (5.18) A. V. Hetherington, C. J. Wort, P. Southworth, J. Mater. Res. **5** (1990) 1591.
- (5.19) K. Hirabayashi and N. I. Kurihara, Jap. J. Appl. Phys. **30** (1991) L49.
- (5.20) H. Shiomi, Y. Nishibayashi, and N. Fujimori, Jap. J. Appl. Phys. **28** (1989) L2153.
- (5.21) A. R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier, and K. E. Spear, Mat. Res. Bull. **23** (1988) 531.
- (5.22) Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, and H. Miyadera, J. Mater. Sci. **24** (1989) 293.
- (5.23) Y. Saito, C. Hata and M. Kamo, in *Science and Technology of New Diamond, Proceedings of ICNDST-2*, edited by, S. Saito, O. Fukunaga, and M. Yoshikawa (KTK Sci./Terra, Tokyo, 1990), p.83; Y.Saito and M. Kamo, Surf. Coat. Technol. **39/40** (1989) 183.
- (5.24) P. G. Lurie and J. M. Wilson, Surf. Sci. **65** (1977) 453.
- (5.25) A. V. Hamza, G. D. Kubiak, and R. H. Stulen, Surf. Sci. **206** (1988) L833.
- (5.26) B. B. Pate, Surf. Sci. **165** (1986) 83.
- (5.27) B. J. Wacławski, D. T. Pierce, N. Swanson, and R. J. Celotta, J. Vac. Sci. Technol. **21** (1982) 368.
- (5.28) T. E. Derry, L. Smit, and J. F. Veen, Surf. Sci. **167** (1986) 502.
- (5.29) D. Vanderbilt and S.G. Louie, Phys. Rev. **B30** (1984) 6118.
- (5.30) P. Badzian and W.S. Verwoerd, Surf. Sci. **194** (1988) 535.
- (5.31) G.D. Kubiak and K.W. Kolasinski, Phys. Rev. **B39** (1989) 1381.
- (5.32) T. Yamada, T. J. Chuang, H. Seki, and Y. Mitsuda, Mol. Phys. **76** (1991) 887.
- (5.33) Y. Mitsuda, T. Yamada, T. J. Chuang, H. Seki, R. P. Chin, J. Y. Huang, and Y. R. Shen, Surf. Sci. Lett. **257** (1991) L633.
- (5.34) X. M. Zheng and P.V. Smith, Surf. Sci. **253** (1991) 395.
- (5.35) R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, and J.M. Ricart, Surf. Sci. **185** (1987) 120.
- (5.36) P. G. Lurie and J. M. Wilson, Surf. Sci. **65** (1988) 476.
- (5.37) F. J. Himpsel, D.E. Eastman, P. Heimann, and J. F. Veen, Phys. Rev. **B24** (1981) 7270.
- (5.38) R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, J. M. Ricart, and F. Illas, Surf. Sci. **148** (1984) 225.
- (5.39) V. Barone, F. Lelj, N. Russo, M. Toscano, F. Illas, and J. Rubio, Surf. Sci. **162** (1985) 169.
- (5.40) E. C. Sowa, G. D. Kubiak, R. H. Stulen, and M.A. Van Hove, J. Vac. Sci. Technol. **A6** (1988) 832.
- (5.41) W. S. Verwoerd, Surf. Sci. **108** (1981) 153.
- (5.42) X. M. Zheng and P. V. Smith, Surf.Sci. **256** (1991) 1.

(5.43) S. P. Mehandru and A.B. Anderson, Surf. Sci. **248** (1991) 369.

(5.44) T. Halicioglu, Diamond Related Mater. **01** (1992) 963.

(5.45) W. S. Verwoerd, Surf. Sci. **103** (1981) 404.

(5.46) A. V. Hamza, G. D. Kubiak, and R. H. Stulen, Surf. Sci. **237** (1990) 35.

(5.47) P. Badzian and W. S. Verwoerd, Surf. Sci. **183** (1988) 469.

(5.48) T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada, and N. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1063.

(5.49) L. F. Sutcu, M. S. Thompson, C. J. Chu, R. H. Hauge, J. L. Margrave, and M. P. D'Evelyn, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 1685.

(5.50) L. J. Gilling, W. J. P. van Enkevort, Surf. Sci. **161** (1985) 567.

(5.51) K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, J. Appl. Phys. **71** (1992) 4920.

(5.52) T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada, and N. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1063.

(5.53) K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, J. Cryst. Growth, **108** (1991) 416.

(5.54) K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 959.

(5.55) A. A. Chernov, J. Cryst. Growth, **24/25** (1974) 11.

(5.56) A. W. Vere, *Crystal Growth* (Plenum, New York, 1987).

(5.57) N. I. Kurihara, K. Hirabayashi, K. Suzuki, M. Ichikawa and S. Takeuchi, J. Appl. Phys. **69** (1991) 6360.

(5.58) S. Matsumoto and Y. Matsui, J. Mater. Sci. **18** (1983) 1785.

(5.59) H. Kawarada, K. S. Mar, J. Suzuki, T. Ito, H. Mori, H. Fujita, and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1930.

(5.60) J. Narayan, A. R. Srivasta, K. V. Ravi, Appl. Phys. Lett. **54** (1988) 1823.

(5.61) K. E. Spear, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 171.

(5.62) B. V. Spitsyn and L. L. Bouilov, in *Extended Abstracts of Diamond and diamond-like materials synthesis*, edited by G. H. Johnson, A. R. Badzian, and M. W. Geis (Materials Research Soc., PA, 1988), p. 3.

(5.63) C. J. Chu, R. H. Hauge, J. L. Margrave, and M. P. D'Evelyn, Appl. Phys. Lett., **61** (1992) 1393

(5.64) S. J. Harris, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2298.

(5.65) P. Deak and J. Giber, Surf. Sci. **250** (1991) 287.

(5.66) S. J. Harris, D. N. Belton, Thin Solid Films, **212** (1992) 193.

(5.67) S. J. Harris, D. N. Belton, R. J. Blint, J. Appl. Phys. **70** (1991) 2654.

(5.68) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, Jap. J. Appl. Phys. **21** (1982) L183.

(5.69) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, J. Cryst. Growth, **62** (1983) 642.

(5.70) S. J. Harris, A. M. Weiner, and T. A. Perry, J. Appl. Phys. **70** (1991) 1385.

(5.71) W. Piekarczyk, R. Roy, and R. Messier, J. Cryst. Growth, **98** (1989) 765.

(5.72) J. A. Mucha, D. L. Flamm, and D. E. Ibboston, J. Appl. Phys. **65** (1989) 3448.

(5.73) T. Mitomo, T. Ohta, E. Kondoh, and K. Ohtsuka, J. Appl. Phys. **70** (1991) 4532.

(5.74) W. L. Hsu, J. Appl. Phys. **72** (1992) 3120.

(5.75) S. J. Harris and A. M. Weiner, J. Appl. Phys. **67** (1990) 6520.

(5.76) S. J. Harris and L. R. Martin, J. Mater. Res. **5** (1990) 2313.

(5.77) M. P. D'Evelyn, C. J. Chu, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, J. Appl. Phys. **71** (1992) 1528.

(5.78) S. M. Valone, M. Trkula, and J. R. Laia, J. Mater. Res. **5** (1990) 2296.

(5.79) M. R. Pederson, K. A. Jackson, and W. E. Pickett, Phys. Rev. **B44** (1991) 3891.

(5.80) S. P. Mehandru and A.B. Anderson, J. Mater. Sci. **5** (1990) 2286.

(5.81) M. Frenklach and K.E. Spear, J. Mater. Res. **3** (1988) 133.

(5.82) D. Huang, M. Frenklach, and M. Maroncelli, J. Phys. Chem. **92** (1988) 6379.

(5.83) F. G. Celli and J. E. Butler, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 1031.

(5.84) F. G. Celli and J. E. Butler, J. Appl. Phys. **71** (1992) 2877.

(5.85) W. L. Hsu, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 1427.

(5.86) D. Hanemann, Phys. Rev. **121** (1965) 1093.

(5.87) K.C. Pandey, Phys. Rev. Lett. **26** (1981) 1913.

(5.88) M. G. Lagally, D.E. Savage and M.C. Tringides, *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, edited by P.K. Larsen and P.J. Dobson (Plenum, New York, 1988) p.139.

(5.89) J. E. Houston and R. L. Park, Surf. Sci. **21** (1970) 209.

(5.90) D. de Fontaine and J. Kulik, Acta Metall. **33** (1985) 145.

(5.91) R. Butz and S. Kaspers, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 1307.

(5.92) J.A. Martin, D.E. Savage, W. Moritz and M.G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1936.

(5.93) T. Aruga and Y. Murata, Phys. Rev. **B34** (1986) 5654.

6. 総括

本研究では、熱フィラメントCVD法を用いて堆積特性・気相反応・結晶成長の相互関連を明らかにした。既往のCVD法では、各CVDパラメーター（特に基板温度）を独立に制御することは困難であり、精密な堆積挙動の検討には問題があった。そこで、新たに、基板に通電加熱と水冷とを同時に行ないさらに基板を裏面から非接触測温する方式を開発した（Advanced hot filament method; AHFCVD法）。またこの方法では、フィラメント～基板間を1次元的に数値モデル化しやすい様に工夫した。

気相反応をモデル計算を用いて解析し、AHFCVDで得られた実際の成膜と対比させた。シミュレーションには、まず従来より広く用いられている一次元プラグフロー計算を試み、さらに熱フィラメントCVD法では初めて二次元反応性流体シミュレーションを行なった。化学種濃度の成膜パラメーター依存性と実際の成膜結果とを比較した結果、いずれのモデルでも、CH₃が有力な成長種であること、CH₃に対する水素原子の濃度比が高い場合に結晶性が向上することが明らかとなった。一次元モデルでは、系内の拡散や等の輸送過程が反応に与える影響が考慮されないが、H、H₂、CH₃、CH₄間の分配関係に関する限り、プラグフローモデルを用いても問題ないことを二次元反応性流体シミュレーションにより明らかにした。本研究では主に一次元モデル計算の結果と成膜との対比を行なっているが、その正当性の根拠はこれにある。また反応性流体シミュレーションでは、原料ガスはフィラメント温度レベルまで加熱されていないこと、フィラメント近傍では粘性のため気体線速度が減少し反応が進むことを確認できた。フィラメント～基板間の化学種濃度分布は均一になること、特に原子状水素は広く分散し、C₂-分子の生成を抑制することが明らかとなった。つまり、従来考えられてきたようにフィラメント近傍のみから成長種が基板に供給されるのではなく、フィラメント～基板間全体が供給源として作用していることが明らかとなった。原料ガス加熱が十分でないという知見に基づき、加熱ノズルまたは加熱プレートを用いて原料ガスを効率的に加熱することで通常の熱フィラメント法よりも低い励起温度でダイヤモンドを堆積することを着想し、実際に合成可能であることを実証した。最も低い原料ガス分解温度は1450℃であった。

ついで、表面反応速度論に関する実験的研究を行なった。この研究では、基板温度が成膜に与える影響を中心に検討し、ダイヤモンド成長反応の律速段階、活性化エネルギー、成長速度の温度依存性の各々について考察を行なった。基板温度約900℃以下では成長は表面反応律速となりその活性化エネルギーは約23 kcal/molであった。この値はフィラメント～基板間距離や原料ガスの種類によらず不変であった。活性化エネルギーの値は、膜の結晶性が低下すると共に減少した。膜の結晶性低下は、[H]/[CH₃]が小の場合（具体的にはCH₄濃度が高い場合やフィラメント温度が低い場合）に生じた。実験結果と気相反応の数値シミュレーション結果に基づき、表面反応メカニズムを検討した。成長速度は、Hに関して0次、CH₃に関して1次反応であった。活性化エネルギーの値から考えると、気相中Hによる表面Hの引き抜き反応が律速とは考えられない。種々の表面反応機構について考察した結果、得られた反応速度式を満たすものがEley-Rideal型反応（S-CH₃ + H → S-C(d)）であることを見いだした。つまり、この反応が律速段階である

考えられる。E_aは圧力300 Torrの堆積時に著しく減少したが、これは成長の律速段階が前駆体の拡散過程であるためと考えられる。

結晶の成長形は、気相環境を反映している。そこで、多結晶膜の表面モロフォジを観察し、気相中化学種濃度との対応を図った。明瞭なファセット面は[H]/[CH₃]が大な場合に生じ、(100)面は[H]/[CH₃]や[CH₃]が共に低い場合に生ずることが判明した。即ち、(100)が選択的に堆積する成膜の窓条件を熱フィラメントCVD法で初めて明らかとした。(100)が優先的に成長する機構として、気相中のH原子が不足する結果(100)が再構成して表面が安定化し同時に(111)<112>ステップも安定化するモデルを提案した。このモデルによって正方八面体結晶における荒れた(111)面と平滑な(100)面の共存機構を説明した。

多結晶膜における窓条件の発見に基づき、(100)、(110)、(111)各面のホモエピタキシャル膜を得る窓条件の検討を行なった。(111)面の場合、圧力100-500 Torr・CH₄濃度0.5%・基板温度790-830℃において、(100)面の場合、300 Torr・1-2%・650-790℃でRHEEDストリークが得られる平坦なエピタキシャル膜が得られた。この条件は従来報告されている多結晶膜の最適成長条件とは全く異なる。特にRHEEDでストリークが得られるほど平滑な(111)エピタキシャル膜が得られたのは初めてである。これら窓条件においてエピタキシャル成長が起こるメカニズムは、前記したとおり、気相中のH原子の不足に由来する表面の安定化であろうと考えられる。ただし窓条件下ではC₂H_x (x=1-2)種が増加するため、これらが関与している可能性もある。(111)面と(100)面とでは成長最適温度が異なるが、これは表面反応メカニズムの差を反映しているものと考えられる。(110)面では500 Torr・0.5%で平滑な膜が得られた。この条件は(111)窓条件に含まれる。そのため(110)エピ膜上には(111)ファセットを有するヒロックができる。

窓条件下で堆積した(111)表面のRHEED像には分裂した1/2次の反射がみられた。これは表面が2倍の再構成をしており、各2倍構造はさら<110>方向の逆位相境界を有する長周期配列をしていることを意味する。

本論文をまとめるにあたって終始指導頂いた、京都大学工学部教授村上正紀博士に謝辞を呈します。同学部教授新宮秀夫博士ならびに足立裕彦博士には論文審査にあたって貴重な指導・助言を賜りました。また、同学部助手大槻徹博士、奥健夫博士には温かい励ましを頂きました。

本研究は川崎製鉄(株)ハイテク研究所において行なったものであり、研究の機会を与えて下さるとともに発表を許可して下さい、同社専務取締役技術研究本部長柳沢治明氏、ハイテク研究所長垣生泰弘博士、専門主監野村博博士、川鉄テクノロジー(株)取締役社長大橋延夫博士に感謝いたします。川崎製鉄(株)ハイテク研究所太田与洋博士、同社三友亨氏、田中顕司氏、大塚研一博士には、共同研究者として長年にわたって鞭撻や議論を頂きました。

また実験や評価を進める上で、同社関橋浩氏、佐藤修氏、海野洋氏、加藤清則氏はじめ多くの方々に多大なる助力を仰ぎましたことを慎んで記します。

- 1) 近藤, 太田, 三友, 大塚, *基板温度精密制御熱フィラメント法によるダイヤモンドの気相合成*, 表面科学, **12** (1991) 336.
- 2) E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo and K. Ohtsuka, *Determination of activation energies for diamond growth by an advanced hot filament chemical vapor deposition method*, Applied Physics Letters, **59** (1991) 488.
- 3) E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo and K. Ohtsuka, *Experimental and calculational growth by an advanced hot filament chemical vapor deposition method*, Journal of Applied Physics, **72** (1992) 705.
- 4) E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo and K. Ohtsuka, *Thermal chemical vapor deposition of diamond from methane-hydrogen gas system pyrolyzed at low temperature (1450°C)*, Japanese Journal of Applied Physics, **31** (1992) L1781.
- 5) E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo and K. Ohtsuka, *Surface reaction kinetics of gas-phase diamond growth*, Journal of Applied Physics, **73** (1993) 3041.
- 6) E. Kondoh, K. Tanaka and T. Ohta, *Homoepitaxial growth of diamond by an advanced hot filament chemical vapor deposition method*, Journal of Applied Physics, **74** (1993) 2030.
- 7) E. Kondoh, K. Tanaka and T. Ohta, *Reflection high-energy electron diffraction observation of anti-phase domain ordering of the 2x1 reconstructed (111) surface of chemical-vapor-deposited diamond*, Japanese Journal of Applied Physics, **32** (1993) L947.
- 8) E. Kondoh, K. Tanaka and T. Ohta, *Reactive-flow simulation of hot-filament chemical-vapor deposition of diamond*, Journal of Applied Physics, **74** (1993) 4513.
- 9) E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo and K. Ohtsuka, *Effect of gas-phase composition on the surface morphology of polycrystalline diamond films*, Diamond and Related Materials, **3** (1994) 270.
- 10) T. Mitomo, T. Ohta, E. Kondoh and K. Ohtsuka, *An investigation of product distributions in microwave plasma for diamond growth*, Journal of Applied Physics, **71** (1991) 4532.